BHS
V
192

BHS V 192

Vollständiges Handbuch

der

Schwefelsäure-Fabrikation

[illegible]

[illegible]

Von

August Schmelzer,

[illegible]

Mit 6 Tafeln Abbildungen.

Quedlinburg und Leipzig.

Druck und Verlag von Gottfr. Basse.

1840.

Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke Aktiengesellschaft
Bibliothek
Gruppe: V
B Nr. 192

Vollständiges Handbuch

der

Schwefelsäure-Fabrikation

aus Vitriol, Schwefel, Schwefelkies, Gyps und Schwerspath ꝛc.

Nach allen vorhandenen Angaben,

nebst

Vorschlägen zu abweichenden Methoden, zur Entbehrung der Bleikammern und Platinkessel und mit Benutzung der neuesten Erfindungen und Verbesserungen.

Von

August Schmelzer,

praktischem Chemiker.

Mit 5 Tafeln Abbildungen.

286 m/z

Quedlinburg und Leipzig.

Druck und Verlag von Gottfr. Basse.

1849.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vorwort.

Unter allen chemischen Industriezweigen ist die Schwefelsäurefabrikation unbestreitbar die wichtigste, weil sie den übrigen das Hauptmaterial, die Grundlage ihres Bestehens liefert, und dreist läßt sich die Behauptung aufstellen, daß der Verbrauch von Schwefelsäure in einem Lande den zuverlässigsten Maßstab liefere zur Ermittlung des Umfanges der übrigen chemischen Gewerbe in demselben. Wie ein vermehrtes Studium der Naturwissenschaften und deren Anwendung für das praktische Leben in den letzten Decennien riesenhafte Fortschritte in fast allen, besonders den chemischen Gewerben hervorrief, so ist dasselbe auch nicht ohne bedeutenden Einfluß auf die Schwefelsäurefabrikation geblieben. Dieselbe hat vielmehr dadurch so außerordentlich gewonnen, daß sie fast ihren Culminationspunkt erreicht hat, indem man in rationell betriebenen Fabriken aus dem Schwefel eine Ausbeute an Schwefelsäure erhält,

welche ungeachtet der Schwierigkeiten bei chemischen Manipulationen im großen Maßstabe, der Menge beinahe gleich kommt, welche man stöchiometrischer Berechnung nach, nur immer daraus erzielen kann.

Eben so wie die möglichste Vervollkommnung der Fabrikation der Schwefelsäure aus Schwefel eine Folge vermehrter Einsicht in die Theorie und richtiger Würdigung der Vorgänge bei ihren Operationen war, so beförderten auf der andern Seite handelspolitische Verhältnisse wieder das Bestreben, diese Säure auch aus andern in Masse vorkommenden Naturkörpern herstellen zu lernen, und dadurch den Schwefel erforderlichen Falles mehr oder weniger entbehren zu können. Unter letzteren war es besonders die vor mehreren Jahren zwischen England und Sicilien obschwebende Streitfrage wegen des Schwefelmonopols, welcher diese Bemühungen anregte, die mit dem besten Erfolge gekrönt wurden.

Wir besitzen unerschöpfliche Vorräthe von Schwefelsäure im Gyps, im Schwerspath und im Schwefelkies, deren Ausbeutung die für Sicilien höchst nachtheilige Folge gewesen, wenn nicht alsbald die Lösung der Streitfrage erfolgt wäre, welche erstere nichts destoweniger der Zukunft vorbehalten bleibt.

Mit den Bemühungen, der Schwefelsäurefabrikation das erforderliche Rohmaterial zu sichern, noch nicht zufrieden, war man anderweitig auch darauf be-

dacht, die Schwefelsäure ökonomisch zu benutzen und sie bei Fabrikationen, wo dieses überhaupt ausführbar war, möglichst vollständig wieder zu gewinnen, woran man früher noch gar nicht gedacht hatte.

Ungeheure Massen, ohne Zweifel die größten Mengen aller Schwefelsäure, werden bekanntlich zur Bereitung der Soda verwendet.

Die obigen berührten Bestrebungen führten zu dem Ziele, daß man die Schwefelsäure, nachdem sie bei der Sodafabrikation auf die bekannte Weise zu Schwefel reducirt und an Kalk gebunden war, rückwärts wieder in Schwefelsäure überzuführen lernte, worauf in England wohl an zwanzig Patente genommen wurden.

Man ersieht aus den bisher angeführten Umständen, daß sich die Schwefelsäurefabrikation nach allen Seiten hin bedeutend erweitert hat. Der Verfasser hielt es deßhalb für kein unverdienstliches Unternehmen, die reichen literarischen Materialien, welche die Neuzeit in Journalen und chemischen Werken für die Schwefelsäurefabrikanten lieferte, in eine eigene Schrift zusammen zu stellen, besonders da seit dem Erscheinen des Wuttich'schen Werkes (1812) über diesen Gegenstand ein überaus langer Zeitraum verstrichen war, welcher keine neue Schrift dieser Art aufzuweisen hatte.

Möge man sein Streben nach möglichster Voll-

ständigkeit und praktischer Brauchbarkeit des vorliegenden Werkchens nicht verkennen und etwa entdeckte Mängel desselben gelinde beurtheilen.

Der Verfasser.

Inhalt.

Seite

Erster Abschnitt.

I. Geschichtliche Notiz über Schwefelsäure. 1
II. Eigenschaften derselben. 2

Zweiter Abschnitt.

Von den Rohstoffen zur Schwefelsäurefabrikation. 13
I. Der Schwefel. . . . . —
II. Der Salpeter. 17
III. Der Vitriol. 23

Dritter Abschnitt.

Bereitung der Schwefelsäure aus Vitriol. 27

Vierter Abschnitt.

Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel. 31
I. Theorie dieses Processes. . . . . —
II. Aeltere Methoden, Schwefelsäure aus Schwefel zu bereiten. 37
1. Nach Demachy. . . . . —
2. Struve's Angaben. 42
3. Klapproth's Angaben. 44
4. Payen's Beschreibung der Schwefelsäurefabrikation in Frankreich. 48
III. Gegenwärtiges Verfahren der Schwefelsäurefabrikation. . 52
IV. Eigenthümliche Fabrikationsmethoden, nebst Vorschlägen zu solchen und zu einfacheren Apparaten. 64
1. Philipp's Angabe. . . . . —
2. Nach Leuchs. 65
3. Ersatzmittel der Bleikammern. 66
4. Ersatzmittel der Platinkessel. 67
5. Neue Methode, schweflige Säure in Schwefelsäure umzuwandeln. . . . . —
6. Schwefelsäure aus Schwefel durch Salpetersäure. . 68

Fünfter Abschnitt.

Neue Erfindungen und Verbesserungen in der Schwefelsäurefabrikation. 69

Seite

I. Angaben von Kuhlmann. 69
II. Bemerkungen über vorstehende Abhandlung und Schwefelsäurefabrikation im Allgemeinen von Payen und Cartier. 71
III. Sailter's Verbesserungen. 77
IV. Birkmeyer's Patentverfahren zur Gewinnung von Alaun als Nebenprodukt bei der Schwefelsäurefabrikation. . . 78
V. Apparat zum Verbrennen des Schwefels, worauf Isaak Cookson in Newcastle upon Tyne am 20. Mai 1844 ein Patent erhielt. 80
VI. Turner's Vorrichtung zur Salpetererſparung bei der Schwefelsäurefabrikation. 82
VII. Neue Erfindungen, welche noch Fabrikgeheimniß sind. . 85

Sechster Abschnitt.

Schwefelsäurebereitung aus verschiedenen anderen Körpern. . 89
I. Aus Schwefelkies. . . . . —
II. Aus Gyps. 94
1. Nach Thaulow. . . . . —
2. Nach Anthon. 96
3. Nach Tilghman. 98
III. Aus Schwerspath. 99
IV. Aus Schwefelnatrium und Schwefelcalcium. 100

Siebenter Abschnitt.

I. Von Salpetersäure und Stickstoffverbindungen. 103
II. Von Arsenik 106
a. Nach Philipp und Anthon. . . . . —
b. Nach Schnedermann. 110
III. Darstellung der rectificirten Schwefelsäure. 113

Erster Abschnitt.

I. Geschichtliche Notiz über Schwefelsäure.

Der Name Schwefelsäure ist erst gebräuchlich, seitdem man diese Säure aus Schwefel herstellt, während früher fast ausschließlich die Benennung Vitriolöl dafür gebraucht wurde. Die Bereitung der Schwefelsäure aus Eisenvitriol hat schon Basilius Valentinus und noch umständlicher Gerh. Dornäus 1567 zuerst beschrieben, doch scheint sie schon lange Zeit vorher bekannt gewesen zu sein.

Die aus Schwefel bereitete Schwefelsäure hielt man anfänglich für verschieden von der aus Eisenvitriol dargestellten. Ihre Darstellung soll schon 1697 in England erfunden worden sein. Da die Bereitung dieser Säure anfänglich umständlich und mühsam war, so kostete in England die Unze 10 D., während von der aus Vitriol gewonnenen Schwefelsäure das Pfund zu 3 Schilling verkauft wurde.

Man bediente sich zuerst der Glasglocken, in welchen man den Schwefel verbrannte, später gläserner Ballons mit weiten Mündungen, auch der Glaskästen. Dr. Ward legte zuerst eine solche Fabrik zu Twickenham und nachher zu Richmond bei London an.

Da die Glaskolben nicht nur theuer, zerbrechlich und unbequem waren, so begann Dr. Roebuck zu Birmingham im Jahre 1748 die Verbrennung des Schwefels in sogenannten Bleikammern einzuführen; in Frankreich wurde die erste Fabrik dieser Art im Jahre 1774 ausgeführt.

Die anfänglich und noch später gewonnenen Resultate dieser Fabrikation, gegenüber denjenigen, welche man jetzt

in allen besseren Fabriken erhält, zeigen aufs überzeugendste, wie viel die Technik den Fortschritten der Naturwissenschaften zu danken hat.

II. Eigenschaften der Schwefelsäure.

Man unterscheidet im Handel englische Schwefelsäure, auch schlicht Schwefelsäure genannt, und concentrirte rauchende Schwefelsäure, auch sächsisches oder Nordhäuser Vitriolöl genannt, welche in den hauptsächlichsten ihrer Eigenschaften völlig übereinkommen.

Die Schwefelsäure bildet in reinem Zustande eine ölartige, vollkommen farblose, wasserhelle Flüssigkeit, welche keinen Geruch hat, und besitzt nach Ure bei 15,5° ein specifisches Gewicht von 1,845. Sie ist nicht brennbar, bildet, mit Wasser verdünnt, eine sehr saure Flüssigkeit und kocht bei 326°, eine Temperatur, die dem Schmelzpunkte des Bleies nahe kommt, und kann ohne Zersetzung destillirt werden, wobei die Verunreinigungen der im Handel vorkommenden rohen, durch organische Substanzen gewöhnlich braun gefärbten Schwefelsäure, als Blei und Eisen ꝛc., zurückbleiben und man eine völlig reine, farblose Säure gewinnt, wenn in der rohen nicht zugleich auch flüchtige Beimischungen, als Salpetersäure und dergleichen enthalten waren, welche mit übergehen.

Sie wirkt im höchsten Grade ätzend und kann nicht ohne großen Nachtheil in den Mund genommen werden. Im concentrirten Zustande in den Magen gebracht, verursacht sie die gräßlichsten Schmerzen und den Tod, obwohl sie nicht eigentlich zu den Giften gezählt werden kann, da sie im verdünnten Zustande in ziemlicher Menge ohne erheblichen Nachtheil genossen werden kann. Holz, so wie andere organische Körper werden beim Eintauchen in Schwefelsäure durch eine Art Verkohlung augenblicklich geschwärzt.

Das durch Destillation aus Eisenvitriol erhaltene sogenannte Nordhäuser Vitriolöl charakterisirt sich durch die der englischen Schwefelsäure abgehende Eigenschaft, an der Luft weiße Dämpfe zu entwickeln, und zwar um so stärker, je besser seine Qualität ist, welche Erscheinung aus den weiter unten angegebenen Beobachtungen erklärlich wird.

Die concentrirte Säure ist das erste Hydrath der

Schwefelsäure und enthält 18,3 Procent chemisch gebundenes Wasser, ohne welches sie im tropfbaren Zustande nicht bestehen kann. Sie besitzt eine außerordentliche Verwandtschaft zum Wasser und zieht dieses äußerst begierig aus der Luft an, wobei sie den unsichtbaren Wassergehalt der Atmosphäre condensirt, in Folge dessen jener weiße Rauch entsteht, den sie im concentrirten Zustande ausstößt. In offenen Gefäßen der Luft, besonders feuchter, ausgesetzt, absorbirt sie den Wassergehalt so rasch, daß sich binnen wenigen Monaten ihr Gewicht auf das fünf- bis sechsfache steigert und halbvolle Gefäße anfangen überzufließen, aus welchem Grunde sie auch nur in dicht verstopften Flaschen aufbewahrt werden muß.

Diese große Verwandtschaft zum Wasser bedingt auch das Freiwerden bedeutender Wärmemengen, welche sich beim Vermischen mit Wasser zu erkennen geben; bei dem Nordhäuser Vitriolöl ist diese Erhitzung so stark, daß jeder Tropfen, den man in kaltes Wasser fallen läßt, ein zischendes Geräusch veranlaßt. Bei der Darstellung verdünnter Säure zum technischen Gebrauch darf man daher nie das Wasser in die Säure, sondern man muß die letztere langsam ins Wasser gießen, indem im ersten Falle das Wasser plötzlich verdampft und die Säure umherschleudert. Am sichersten ist es, unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe die Säure in einem dünnen Strahl mitten ins Wasser zu gießen.

Das Volumen beider Flüssigkeiten ist nach dem Mischen geringer als vor demselben, die Raumescondensation beträgt beim Mischen gleicher Theile concentrirter Säure und Wasser 2,9 Procent. Concentrirte Säure krystallisirt bei — 34° in sechsseitigen Säulen, setzt man ihr so viel Wasser hinzu, daß sie 30,94 Procent davon enthält, so bildet sich ein zweites Hydrath der Schwefelsäure von einem spec. Gewicht von 1,78 (64° B.) bei 16 , und sie krystallisirt schon bei + 4°.

Auf die oben angegebene Eigenschaft der Schwefelsäure, das Wasser begierig anzuziehen, gründet sich ihre Einwirkung auf Holz und andere organische Körper, welche sie mit und ohne Mitwirkung von Wärme entmischt und verkohlt, indem sie ihnen in einem Verhältnisse, wie es zur

Wasserbildung erforderlich ist, Wasser- und Sauerstoff entzieht und den Kohlenstoff zurückläßt.

Die Schwefelsäure besitzt unter allen bekannten Säuren die größte Verwandtschaft zu den Salzbasen und treibt alle übrigen Säuren aus ihren Verbindungen aus. Die Stärke der concentrirten Säure ist so groß, daß ein einziger Tropfen mit 10 Pfund Wasser verdünnt, noch Lackmuspapier röthet. Sie löst Schwefel, Selen, Jod und Tellur ohne Veränderung, ohne Oxydation auf, sie wird durch Glühhitze in schwefligsaures Gas und Sauerstoffgas zersetzt; durch Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und mehrere Metalle in der Wärme zu schwefliger Säure desoxydirt, indem sich jene auf Unkosten ihres Sauerstoffs oxydiren.

Bei der gewöhnlichen Lufttemperatur wirkt die concentrirte Säure nur auf wenige Metalle oxydirend und auflösend, dagegen erfolgt die Zersetzung bei Anwendung von Wärme leicht; Platin und die dasselbe begleitenden Metalle, Gold, Chrom, Cerer, Titan, Wolfram und Tantal werden nicht aufgelöst. In gußeisernen Kesseln kann Silber von Gold durchs Kochen mit concentrirter Schwefelsäure geschieden werden, ohne daß die Säure die Kessel zerstört; eben so kann Salz- und Salpetersäure in gußeisernen Retorten mittelst Schwefelsäure gewonnen werden, ohne daß letztere dabei stark angegriffen würden. Es verhält sich nämlich die concentrirte Säure gegen das Eisen positiv elektrisch und oxydirt dasselbe nicht, selbst wenn die Säure an 30 Procent Wasser enthält. Sie giebt mit den Basen schwefelsaure Salze, die wie die Säure Barytsalze niederschlagen.

Die Schwefelsäure ist, wie schon oben angegeben, im höchsten Grade der Concentration mit 18,3 Procent Wasser chemisch verbunden, ohne welches sie im flüssigen Zustande nicht existiren kann.

Die wasserfreie Schwefelsäure ist ein fester Körper, den man sehr leicht aus der rauchenden Schwefelsäure erhält, wenn man diese in einer Retorte mäßig erhitzt und die sich entwickelnden Dämpfe in einen mit Schnee umgebenen Kolben leitet. Die Wände desselben bekleiden sich dann im Inneren mit einem weißen schneeartigen Ueberzuge von wasserfreier Schwefelsäure. Die erhaltenen Krystalle sind

asbestartig zähe, sehr bildsam und flüchtig, verdampfen und geben an der Luft dicke weiße Dämpfe, schmelzen bei + 18° und besitzen bei + 20° ein specifisches Gewicht von 1,97. In Berührung mit vielem Wasser erhitzt sie sich mächtig und löst sich auf, mit wenig Wasser verbindet sie sich unter Feuererscheinung und wird dann durchsichtig.

Die wasserfreie Schwefelsäure besteht aus 40,14 Schwefel und 59,86 Sauerstoff, verändert die Farbe des vollkommen getrockneten Lackmuspapiers nicht, wohl aber die des feuchten. Sie wirkt nicht auf Metalle, verbindet sich mit ätzendem Kalk und Baryt unter Feuererscheinung, mit Schwefel in mehreren Verhältnissen. Phosphor entzündet sich mit wasserfreier Schwefelsäure in Berührung, oxydirt sich auf Kosten derselben und Schwefel scheidet sich ab.

Aus den angeführten Gründen entströmen dem Kolben, wenn man ihn nach der Bereitung der wasserfreien Säure von der Retorte trennt, dicke weiße Nebel, welche eingeathmet ein brennendes Gefühl in der Lunge hervorbringen. So wie nämlich die an und für sich ganz unsichtbaren Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen, bemächtigen sie sich sofort ihres Wassergehalts und vereinigen sich damit zu flüssiger Schwefelsäure, welche, ihrer geringen Feuchtigkeit wegen, sich niederschlägt, und so die weißen Dämpfe verursacht. Ganz dasselbe, wiewohl im geringeren Grade nimmt man, wie schon erwähnt, an der rauchenden Nordhäuser Schwefelsäure wahr, welche als eine Lösung von wasserfreier in wasserhaltiger Schwefelsäure zu betrachten ist, und deren Stärke sich nach dem größeren oder geringeren Grade an ersterer richtet.

Die Schwefelsäure spielt in der chemischen Industrie eine äußerst wichtige Rolle. Besonders ist sie wichtig für die Sodafabrikation, zur Bereitung anderer Mineralsäuren, der Essigsäure, der Stearinkerzen, zur Affinirung des Silbers und für fast alle andere chemischen Fabrikationen, als deren ersten Hebel man sie ansehen kann, so daß sich der Umfang der chemischen Industrie eines Landes ziemlich zuverlässig beurtheilen läßt nach der Menge von Schwefelsäure, die verbraucht wird.

Die im Handel vorkommende Schwefelsäure ist selten

rein, sondern enthält stets mehr oder weniger, $\frac{3}{4}$, ja wohl $2\frac{1}{2}$ bis 3 Procent fremde Salze, Blei, Eisen, Kali, Thonerde, wodurch ihr specifisches Gewicht bis auf 1,90 steigen kann.

Einen Gehalt an schwefelsaurer Thonerde entdeckt man schon durch Vermischen der Säure mit Weingeist, wobei erstere sich ausscheidet.

Um ihren Gehalt an metallischen Theilen zu ermitteln, verdampft man eine gewogene Menge in einem Platintiegel. Beträgt der Rückstand über $\frac{1}{1000}$ der Säure, so verdient sie als unrein bezeichnet zu werden, obwohl bei den meisten Anwendungen ein so geringer Gehalt an Blei oder Eisen nicht nachtheilig ist.

Wenn man den Rückstand durch chemische Reagentien prüft, so kann man seine einzelnen Bestandtheile ausmitteln. Eisenoxyd entdeckt man, wenn der Rückstand in reiner Salpetersäure aufgelöst, mit Ammoniak einen braunen Niederschlag giebt; einen Gehalt an Kalk durch sauerkleesaures Ammoniak; einen Kaligehalt, wenn man den Rückstand glüht, davon etwas auflöst und mit concentrirter Auflösung von Weinsteinsäure vermischt, wodurch ein krystallinisch körniger Niederschlag entsteht.

Auf eine absichtliche Verfälschung mit schwefelsaurem Manganoxydul ist neuerdings aufmerksam gemacht worden; man erkennt dieselbe, wenn man eine Probe mit Salpeter abdampft, wobei das Zurückbleibende schön roth gefärbt ist.

Um einen Arsenikgehalt auszumitteln, der von einem Arsenikgehalt des zu ihrer Bereitung verwendeten Schwefels herrührt, giebt es verschiedene Prüfungsmethoden. Man läßt durch verdünnte Säure Schwefelwasserstoffgas strömen, wodurch sich Schwefelarsenik bildet und als ein gelbes Pulver abscheidet.

Die empfindlichste ist die von Marsh angegebene Methode zur Entdeckung des Arseniks bei Vergiftungen. Man thut in ein kleines Glaskölbchen einige Stücke, durch Reduction aus reinem Zinkoxyd gewonnen, völlig arsenikfreien Zinks, übergießt sie mit reinem Wasser und setzt sodann ein klein wenig von der zu prüfenden Schwefelsäure hinzu. Das sich hierbei entwickelnde Wasserstoffgas läßt man durch eine, im rechten Winkel umgebogene Glasröhre ausströmen, deren Ende ein wenig verengt zulaufen

kann. Hat die Gasentwickelung einige Zeit fortgedauert, so daß bei der Entzündung keine Gefahr mehr sein kann, so schüttet man rasch noch etwas Schwefelsäure in den Kolben, setzt die Röhre wieder an, entzündet das Wasserstoffgas, und hält eine kalte Porzellanplatte dicht vor die Mündung der Röhre. Ist nun Arsenik vorhanden, so entsteht auf dem Porzellan ein dunkelgrauer, metallisch glänzender Fleck.

Tabelle

über die specifischen Gewichte und Säure-Procente der verdünnten Schwefelsäure nach Parkes Temperatur 15⅝°.

(Chymical Essays 1. p. 504.)

Die Punkte geben die Resultate angestellter Wägungen, die übrigen Angaben sind berechnet.

100 Theile Säure von 1,8494 verdünnt mit Wasser.	Specifisches Gewicht des Gemisches.	Säure-Procente.	100 Theile Säure von 1,8494 verdünnt mit Wasser.	Specifisches Gewicht des Gemisches.	Säure-Procente.
. 1	1,8484	99,009	29	1,6865	77,519
. 2	1,8465	98,039	30	1,6796	76,923
. 3	1,8445	97,087	31	1,6728	76,335
. 4	1,8416	96,135	32	1,6660	75,757
. 5	1,8387	95,238	. 33	1,6582	75,187
. 6	1,8358	94,339	34	1,6523	74,626
. 7	1,8319	93,457	35	1,6464	74,074
8	1,8270	92,509	36	1,6406	73,529
9	1,8222	91,743	37	1,6348	72,992
. 10	1,8163	90,909	38	1,6289	72,463
11	1,8104	90,090	39	1,6230	71,942
12	1,8046	89,285	. 40	1,6171	71,428
13	1,7988	88,495	41	1,6113	70,921
14	1,7929	87,719	42	1,6054	70,422
. 15	1,7880	86,956	43	1,5995	69,930
16	1,7821	86,206	44	1,5937	69,444
17	1,7744	85,470	. 45	1,5879	68,965
18	1,7666	84,745	46	1,5820	68,493
19	1,7588	84,033	47	1,5761	68,027
20	1,7510	83,333	48	1,5073	67,567
21	1,7431	82,644	49	1,5645	67,114
22	1,7353	81,967	50	1,5585	66,666
23	1,7275	81,300	51	1,5526	66,225
24	1,7207	80,645	52	1,5478	65,789
25	1,7138	80,000	53	1,5429	65,359
26	1,7070	79,365	. 54	1,5390	64,935
. 27	1,7002	78,740	55	1,5351	64,516
28	1,6933	78,125	56	1,5312	64,102

100 Theile Säure von 1,8494 verdünnt mit Wasser.	Specifischss Gewicht des Gemisches.	Säure-Procente.	100 Theile Säure von 1,8494 verdünnt mit Wasser.	Specifisches Gewicht des Gemisches.	Säure-Procente.
57	1,5273	63,694	92	1,4042	52,083
58	1,5234	63,291	93	1,4013	51,813
59	1,5195	62,893	94	1,3984	51,546
60	1,5156	62,500	95	1,3955	51,282
61	1,5117	62,111	96	1,3926	51,020
62	1,5078	61,728	97	1,3906	50,761
63	1,5039	61,349	98	1,3886	50,505
64	1,5000	60,975	99	1,3867	50,256
65	1,4960	60,606	100	1,3848	50,000
66	1,4921	60,240	105	1,3730	48,780
67	1,4843	59,880	110	1,3632	47,619
68	1,4882	59,523	115	1,3535	46,511
69	1,4804	59,171	120	1,3437	45,454
70	1,4765	58,823	125	1,3359	44,444
71	1,4726	58,481	130	1,3281	43,478
72	1,4687	58,139	135	1,3203	42,553
73	1,4648	57,803	140	1,3125	41,666
74	1,4609	57,471	145	1,3056	40,816
75	1,4570	57,142	150	1,2988	40,000
76	1,4531	56,818	155	1,2919	39,215
77	1,4502	56,497	160	1,2851	38,461
78	1,4473	56,179	165	1,2783	37,735
79	1,4433	55,865	170	1,2724	37,037
80	1,4395	55,555	175	1,2676	36,363
81	1,4365	55,248	180	1,2627	35,714
82	1,4336	54,945	185	1,2568	35,087
83	1,4306	54,644	190	1,2520	34,482
84	1,4276	54,374	195	1,2470	33,898
85	1,4257	54,054	200	1,2421	33,333
86	1,4218	53,763	210	1,2343	32,358
87	1,4189	53,475	220	1,2265	31,250
88	1,4160	53,191	230	1,2187	30,303
89	1,4130	52,910	240	1,2129	29,411
90	1,4101	52,631	250	1,2060	28,571
91	1,4072	52,365	260	1,1992	27,777

100 Theile Säure von 1,8494 verdünnt mit Wasser	Specifisches Gewicht des Gemisches.	Säure-Procente.	100 Theile Säure von 1,8494 verdünnt mit Wasser.	Specifisches Gewicht des Gemisches.	Säure-Procente.
270	1,1933	27,027	. 1100	1,0546	8,333
. 280	1,1875	26,315	. 1200	1,0507	7,692
290	1,1825	25,641	. 1300	1,0488	7,142
. 300	1,1776	25,000	. 1400	1,0458	6,666
310	1,1728	24,390	. 1500	1,0429	6,250
320	1,1679	23,809	1600	1,0390	5,182
330	1,1630	23,255	1700	1,0370	5,555
. 340	1,1582	22,727	. 1800	1,0351	5,263
350	1,1552	22,222	1900	1,0337	5,000
360	1,1523	21,739	. 2000	1,0322	4,761
370	1,1494	21,276	. 2250	1,0283	4,255
. 380	1,1464	20,833	. 2500	1,0254	3,846
390	1,1426	20,408	. 2750	1,0234	3,508
400	1,1388	20,000	. 3000	1,0214	3,225
. 420	1,1328	19,230	. 3500	1,0185	2,777
440	1,1279	18,518	. 4000	1,0166	2,439
. 460	1,1240	17,857	. 4500	1,0146	2,173
480	1,1181	17,241	. 5000	1,0127	1,960
. 500	1,1132	16,661	5500	1,0117	1,785
. 550	1,1054	15,384	. 6000	1,0107	1,639
. 600	1,0966	14,285	. 6500	1,0102	1,515
. 650	1,0898	13,333	. 7000	1,0098	1,408
. 700	1,0839	12,500	7500	1,0093	1,315
. 750	1,0781	11,764	. 8000	1,0088	1,234
. 800	1,0732	11,111	8500	1,0083	1,162
. 850	1,0693	10,526	. 9000	1,0078	1,098
. 900	1,0664	10,000	9500	1,0073	1,041
. 950	1,0625	9,523	10000	1,0068	0,990
. 1000	1,0602	9,090			

Zweite Tabelle
über die specifischen Gewichte und Säure-Procente der verdünnten Schwefelsäure nach Ure's Temper. 25,5 °.
(Dictionary of Chemistry, p. 106.)

Flüssige Säure.	Specifisches Gewicht.	Trockne Säure.	Flüssige Säure.	Specifisches Gewicht.	Trockne Säure.
100	1,8485	81,54	68	1,5760	55,45
99	1,8475	80,79	67	1,5648	54,63
98	1,8460	79,90	66	1,5503	53,82
97	1,8439	79,09	65	1,5390	53,00
96	1,8410	78,28	64	1,5280	52,18
95	1,8376	77,46	63	1,5170	51,37
94	1,8336	76,65	62	1,5066	50,55
93	1,8290	75,83	61	1,4960	49,74
92	1,8233	75,02	60	1,4860	48,92
91	1,8179	74,20	59	1,4760	48,11
90	1,8115	73,39	58	1,4660	47,29
89	1,8043	72,57	57	1,4560	46,48
88	1,7962	71,75	56	1,4460	45,66
87	1,7870	70,94	55	1,4360	44,85
86	1,7774	70,12	54	1,4265	44,63
85	1,7673	69,31	53	1,4170	43,22
84	1,7570	68,49	52	1,4073	42,40
83	1,7465	67,68	51	1,3977	41,58
82	1,7360	66,86	50	1,3884	40,77
81	1,7245	66,05	49	1,3788	39,95
80	1,7120	65,23	48	1,3697	39,14
79	1,6993	64,42	47	1,3612	38,32
78	1,6870	63,60	46	1,3530	37,51
77	1,6750	62,78	45	1,3440	36,69
76	1,6630	61,97	44	1,3345	35,88
75	1,6520	61,15	43	1,3255	35,06
74	1,6415	60,34	42	1,3165	34,25
73	1,6321	59,52	41	1,3080	33,43
72	1,6204	58,71	40	1,2999	32,61
71	1,6090	57,89	39	1,2913	31,80
70	1,5975	57,08	38	1,2826	30,98
69	1,5868	56,26	37	1,2740	30,17

Flüssige Säure.	Specifisches Gewicht.	Trockne Säure.	Flüssige Säure.	Specifisches Gewicht.	Trockne Säure.
36	1,2654	29,35	18	1,1246	14,68
35	1,2572	28,54	17	1,1165	13,86
34	1,2490	27,72	16	1,1090	13,05
33	1,2409	26,91	15	1,1019	12,23
32	1,2334	26,09	14	1,0953	11,41
31	1,2260	25,28	13	1,0887	10,60
30	1,2184	24,46	12	1,0809	9,78
29	1,2108	23,65	11	1,0743	8,97
28	1,2032	22,83	10	1,0682	8,15
27	1,1956	22,01	9	1,0614	7,34
26	1,1876	21,20	8	1,0544	6,52
25	1,1792	20,38	7	1,0477	5,71
24	1,1706	19,57	6	1,0405	4,89
23	1,1626	18,75	5	1,0336	4,08
22	1,1549	17,94	4	1,0268	3,26
21	1,1480	17,12	3	1,0206	2,446
20	1,1410	16,31	2	1,0140	1,63
19	1,1330	15,49	1	1,0074	0,8154

Zweiter Abschnitt.

Von den Rohstoffen zur Schwefelsäurefabrikation.

1. Der Schwefel.

Derselbe ist ein einfacher, bis jetzt noch nicht zerlegter Mineralkörper, der wegen seiner ausgedehnten Anwendung zu verschiedenen Zwecken des gemeinen Lebens, ganz besonders aber zur Darstellung des Schießpulvers und der Schwefelsäure einen wichtigen Handelsartikel bildet. Sein Vorkommen im gediegenen Zustande beschränkt sich fast allein auf vulkanische Gegenden, in Verbindung mit anderen Stoffen ist er in den Schwefelkiesen, schwefelhaltigen Erden 2c. anzutreffen, auch enthalten ihn verschiedene animalische und vegetabilische Körper, wie die Eier, das Horn, die Haare; im Pflanzenreiche befindet er sich besonders in Gewächsen mit kreuzförmigen Blumen, nach Planche's Untersuchungen in den Blumen des Flieder, der Linde, der Orange, den ganzen Pflanzen von Glaskraut, Bingelkraut, Ysop, Steinklee, Dragun, Raute; den Saamen von Dill, Kümmel, Senf, Fenchel und verschiedenen Hülsenfrüchten.

Unter den vulkanischen Gegenden, wo sich gediegener Schwefel vorfindet, sind besonders Sicilien, die lipparischen Inseln, Italien, besonders die Gegenden von Toskana und Neapel, Irland, Teneriffa, Guadeloupe, der Vulkan Puracé in Südamerika zu erwähnen.

In der größten Menge bringt besonders Sicilien Schwefel in den Handel. Er befindet sich dort in Lagern von Thon und Kalkmergel durchdrungen im Flötzgebirge, in welchem man Schwefelgruben anlegt, aus denen man ihn nach bergmännischer Art zu Tage fördert. Eine große

Menge solcher Schwefelgruben befindet sich in den Umgegenden von Caltanisetta, Caltascibetta, Cattolica, Centorbi, Girgenti, Licata u. s. w.

Der in Verbindung mit dem erwähnten Gestein zu Tage geförderte Schwefel wird, um ihn von den Beimischungen zu reinigen, einer Destillation aus irdenen Retorten, welche in ziemlicher Anzahl in einem Ofen liegen, unterworfen und dann in Stangen gegossen. Er wird zu diesem Zwecke nochmals geschmolzen und in hölzerne, stets naß gehaltene Formen von der bekannten Gestalt eingegossen. In der einen Endöffnung der Form steckt ein dicht schließender Holzstab von der Form einer Schwefelstange, durch dessen Verschieben man letztern aus den Formen bringt.

Der sicilianische Schwefel wird in Kisten von ungefähr 300 Pfund Inhalt verpackt und so in den Handel gebracht. Im Jahre 1838 wurden von Sicilien 154 Millionen Pfund, von Toskana 2,640,000 Pfund Schwefel exportirt. Die Gesammtsumme italienischen Schwefels war demnach 156,640,000 Pfund, wovon 101,200,000 Pfund nach England, 39,600,000 Pfund nach Frankreich und 15,840,000 Pfund nach Deutschland und anderen Ländern gingen.

Die Ausscheidung des Schwefels aus den Schwefelkiesen ist ein Gegenstand der Hüttenkunde und wird durch verschiedene Vorrichtungen bewirkt. Gewöhnlich dienen zu diesem Zwecke sogenannte Schwefelöfen, oder Schwefelbrennöfen, welche von Backsteinen aufgeführt, oberwärts wie Galeerenöfen gebaut, statt der Retorten aber mit halbcylindrischen, irdenen, nach der vorderen Mündung zu verengten Röhren besetzt sind. Die hintere Mündung der Röhren ist sechs Mal weiter als die vordere und letztere mit eisernen, etwas Wasser enthaltenden Vorlagen in Verbindung gebracht. In die weite Mündung der Röhren wird das zuvor bis zur Größe einer Haselnuß zerklopfte schwefelhaltige Mineral eingetragen, erstere dann mittelst Thondeckel und eiserner Schieber verschlossen und durch zweckmäßige Feuerung der Schwefel übergetrieben, der sich in der Vorlage in Gestalt von Tropfen ansammelt und deßhalb auch Tropfschwefel genannt wird.

Nach vollendeter Destillation, welche in der Regel vier

bis sechs Stunden andauert, öffnet man die Röhren, nimmt das rückständige Erz, die sogenannten Schwefelbrände, heraus und füllt sie aufs Neue mit Schwefelkies. Die Vorlagen werden ihres Inhalts entleert und letzterer als Rohschwefel zur nochmaligen Reinigung aufbewahrt, die Schwefelbrände auf Vitriol und Alaun benutzt und dann das Metall daraus geschieden.

Außer diesen Oefen hat man auch andere mit Rosten, auf welche zuerst Brennmaterial, dann Schwefelkies und so abwechselnd fort, bis der Ofen gefüllt ist, eingeschichtet werden. Oben ist der Ofen conisch verengt und hat mehrere Abzugskanäle, die entweder nach einer gemauerten Kammer führen, oder sich in einer langen Strecke horizontal fortziehen. Wird nun das Brennmaterial angezündet, so fängt die untere Schicht Schwefelkies an zu brennen, durch deren Hitze auch die oberen Schichten erhitzt werden und einen Theil ihres Schwefelgehalts abgeben. Letzterer zieht in die Kammer oder die Kanäle ab, wo er sich anlegt.

Diese Methode ist besonders zu Fahlun und Oester-Silfberg in Schweden und im sächsischen Erzgebirge üblich, es wird jedoch dabei viel Schwefel in schweflige Säure zersetzt.

Auf den Hütten um Goslar gewinnt man Schwefel beim Röſten der Schwefelkiese, welche man in Röſthaufen auf eine untere Lage Holz aufschüttet, oben ebnet und eimerförmige Vertiefungen einstampft, in denen sich der Schwefel nach dem Anzünden des Holzes während des Röstens sammelt. Es erzeugt sich dabei natürlich sehr viel schweflige Säure, welche man in der neuesten Zeit angefangen hat, aufzufangen und auf Schwefelsäure zu benutzen, während solche Jahrhunderte hindurch in großen Massen ungenutzt in die Luft entwich. Durchs Rösten von Schwefelkies wird Schwefel gewonnen in England, Ungarn und Böhmen (jährlich 3000 Centner); am Harz jährlich 2000 Ctr.; im sächsischen Erzgebirge jährlich 30 Centner; in Preußen allein zu Rohnau bei Kupferberg in Schlesien, jährlich 400 bis 900 Cntr.; in Spanien jährlich 800 Cntr.; in Schweden u. s. w.

Der aus Kiesen erhaltene Rohschwefel wird durch nochmalige Destillation aus gußeisernen Kolben, oder auch

dadurch gereinigt, daß man ihn in gußeisernen Kesseln schmelzt und die erdigen Theile sich absetzen läßt, worauf man ihn nach der oben angegebenen Methode in Stangen bringt. Die beim Destilliren oder Schmelzen des Rohschwefels im Rückstande bleibende poröse graue Masse wird als Roßschwefel in den Handel gebracht.

Der Schwefel ist geruch- und geschmacklos, besitzt eine etwas ins Grünliche spielende gelbe Farbe und ist in Wasser völlig unlöslich, in absolutem Alkohol und Aether in geringer Menge löslich, weit leichter in fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. Er zerfließt bei gelindem Feuer zu einer gelben Flüssigkeit, noch mehr erhitzt, wird er dickflüssig und braun und geht bei fernerem Erhöhen der Temperatur in eine Masse über, die nach dem Erkalten weich bleibt, als Schwefelpaste zu Abdrücken von Münzen, Kameen und drgl. dient und erst nach einigen Tagen erhärtet.

Bei einer noch über seinem Kochpunkte liegenden Temperatur entzündet sich der Schwefel bei Luftzutritt und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure, welche den erstickenden Geruch des brennenden Schwefels bedingt.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich der Schwefel in verschiedenen Verhältnissen zu unterschwefliger und schwefliger Säure, zu Unterschwefelsäure und Schwefelsäure, wovon später ausführlich die Rede ist.

Mit Wasserstoff verbindet er sich zu einer eigenen Säure, der Schwefelwasserstoff- oder Hydrothionsäure, welche aus 94,176 Schwefel und 5,824 Wasserstoff besteht.

Außer zur Bereitung von Schwefelsäure und Schießpulver findet der Schwefel Anwendung zur Fabrikation des Zinnobers, des Kupfervitriols, zu Zündapparaten, zur Bereitung von Schwefelblumen, Schwefelmilch, zum Bleichen verschiedener Gegenstände mit schwefliger Säure ꝛc.

Italienischer Schwefel wird von Neapel, Palermo, Livorno und Salerno aus versendet und von allen Seehandelsplätzen bezogen.

Goslarscher Schwefel ist in Tonnen à 300 Pfund Netto verpackt und kann in den hannoverschen Factoreien

zu Goslar, Hannover, Minden, Hamburg und Bremen erhalten werden.

In England wurden im Jahre 1831 eingebracht 289,421 Centner, wovon 264,944 Centner aus Italien kamen.

Die deutschen Zollvereinsstaaten hatten an Schwefel, welcher mit $2\frac{1}{2}$ Sgr. per Ctnr. beim Eingange versteuert wird:

	1843.	1844.
Einfuhr . .	140,662 Ctr.	89,076 Ctr.
Ausfuhr . .	836 „	3,236 „
Durchfuhr .	8,456 „	6,620 „

II. Der Salpeter.

Der Salpeter, Nitrum, Kali nitricum, neuere systematische Benennung Nitras kalikus, ist eine Verbindung des vegetabilischen Laugensalzes mit Salpetersäure, welche schon seit vielen Jahrhunderten bekannt ist, und seit Erfindung des Schießpulvers eine wichtige, auf das Schicksal ganzer Völker einflußreiche Rolle spielt.

Zu welcher Zeit der Salpeter erfunden wurde, ist nicht mit Zuverlässigkeit bekannt, da man ihn in den ältesten Zeiten mit dem Natron verwechselt zu haben scheint, wie aus dem Plinius zu ersehen ist. Die ältesten Nachrichten darüber sind von Geber, welcher im sechsten Jahrhunderte nach Christo lebte; später, im dreizehnten Jahrhunderte, wurde er von Roger Baco beschrieben.

Der Salpeter kommt in der Natur in großen Mengen bereits fertig gebildet vor, kann aber auch auf einfache Weise durch Kunst dargestellt werden.

Die bei weitem größte Menge des im Handel vorkommenden Salpeters ist natürlicher. Der natürliche rohe Salpeter als Naturerzeugniß findet sich am häufigsten in wärmeren Ländern, z. B. in Egypten, Tibet, Ostindien, besonders in Bengalen, Siam, Pegu; ferner in Amerika, Spanien, Ungarn, Italien, Rußland und Polen.

Ueber die Entstehung des natürlichen Salpeters herrschen verschiedene Ansichten, indem er sich nach Einigen eben so wie der künstliche durch Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen und Oxydation des frei gewordenen Stickstoffs

durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft unter Gegenwart von Kali oder Kalk bildet.

Nach Davy, welcher die Salpeterhöhlen auf Ceylon untersuchte und die Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen, welche den Salpeter gebildet haben möchten, nicht wahrnehmen konnte, wird der Stickstoff der Salpetersäure von der atmosphärischen Luft hergegeben.

Die merkwürdigste Salpetergrube ist die im Pulo di Molfetta, welche 1778 im Königreiche Neapel von Fortis entdeckt wurde. Dieser Pulo ist eine kreisrunde Vertiefung, die ungefähr 400 Metres im Umfange und 33 Metres Tiefe hat; sie scheint durch Einsturz im Muschelkalk entstanden zu sein; an den Seiten befinden sich Löcher, welche Oeffnungen tief in die Erde gehender Grotten sind. Auf allen Wänden dieser Grotten findet man eine große Menge fast reinen Salpeters, der sich daselbst in Zeit von einem Monate oder 6 Wochen wieder erzeugt, ohne daß die Wiedererzeugung dem Aufenthalte von Thieren zugeschrieben werden könnte; denn man hat die Bemerkung gemacht, daß die reichsten Grotten jene sind, zu welchen man, ihrer kleinen Oeffnung wegen, gar nicht gelangen kann.

Auf der Insel Ceylon befinden sich nach Davy 22 Höhlen, aus denen man Salpeter gewinnt.

In Ostindien findet sich der Salpeter größtentheils in einer damit stark durchdrungenen Erdschicht, auf deren Oberfläche er efflorescirt, so wie in lockerem feldspathhaltigen Kalkstein.

In größter Menge findet sich Salpetererde in Bengalen, besonders in der Gegend von Patua.

Aus den Erden sowohl wie aus dem Kalkstein wird er durch Auslaugen und Krystallisiren dargestellt.

Der ostindische Salpeter wird besonders in Chiopera, wo sich große Siedereien befinden, bereitet, geht von da nach Hougly, von wo er durch die englisch- und holländisch-ostindische, so wie durch die dänisch-asiatische Handelscompagnie in großer Menge nach Europa gebracht wird, so daß man die jährliche Ausfuhr auf zehn Millionen Pfund schätzt.

Rußlands Salpeter kommt besonders aus den an den

Ufern der Wolga belegenen Gegenden; es führt jährlich mehrere hundert Centner aus.

In Spanien findet sich ebenfalls ein großer Vorrath reicher Salpetererde in Granada, la Mancha, Sevilla, Catalonien, Arragonien, Neu- und Alt-Castilien, wovon jedoch kein so zweckmäßiger und einträglicher Gebrauch gemacht wird, als es die Umstände gestatten.

Ungarn bringt Salpetererde hervor in den Gegenden von Debreczin, Nagy-Kallo, Semeny ꝛc., welche in den Salpedersiedereien zu Neusiedel, Tyrnau, Komorn, Parndorf, Oedenburg, Malachowa, Neusohl, Bartfeld verarbeitet und von da in den Handel gebracht wird.

Uebrigens erzeugt sich Salpeter freiwillig überall, wo stickstoffhaltige Substanzen in Verbindung mit Kalkerde und bei Anwesenheit von Feuchtigkeit verfaulen, wie in Viehställen, Begräbnißplätzen, Kellern u. s. w.; es bildet sich unter diesen Umständen Kalksalpeter, der durch Kali zersetzt wird.

In Frankreich besteht noch jetzt, wie zur Zeit der französischen Fremdherrschaft auch in Deutschland, die Salpeter-Regie, auf deren Grund die Regierung das Recht hat, die Viehställe, Keller ꝛc. untersuchen, und wenn sich Salpetererde vorfindet, solche wegräumen und verarbeiten zu lassen. Zu diesem Zwecke angestellte Leute, Saliterer genannt, untersuchen die Erde der Ställe durch Hineinstecken einer heißen Eisenstange. Ist solche nach dem Herausziehen und Abkühlen mit einem weißen Ueberzuge bedeckt, so ist Salpetererde vorhanden. Frankreich gewann durch diese Maßregel den größten Theil des Salpeters, jährlich vier Millionen Pfund, welcher zur Bereitung des Schießpulvers während der langwierigen Kriege mit allen Continentalmächten verbraucht wurde, und hat solche deßhalb beibehalten.

Dieselbe wurde für den Hauseigenthümer noch lästiger, als sie sich auch gefallen lassen mußten, ihre Keller einreißen zu lassen, falls sich in und um den Mauern der letztern Salpetererde vorfand, wobei jedoch die Keller auf Kosten der Salpeter-Regie wieder hergestellt wurden; gegenwärtig begnügt man sich mit Untersuchung der Viehställe. In Deutschland wurde die lästige Salpeter-Regie mit dem Sturze Napoleons wieder aufgehoben.

Die künstliche Bereitung des Salpeters findet in sogenannten Salpeterhütten oder Salpeterplantagen statt, deren es früher in Frankreich und Deutschland eine große Anzahl gab, die sich jedoch wegen des billigen Preises des ostindischen Salpeters sehr vermindert haben. Die Grundsätze des dabei befolgten Verfahrens beruhen auf den bereits oben ausgesprochenen Erfahrungen, daß sich bei der Fäulniß organischer stickstoffhaltiger Substanzen unter Anwesenheit von Kali oder Kalk durch Oxydation ihres Stickstoffgehaltes Salpetersäure bildet, welche mit der Basis zu Kali- oder Kalksalpeter zusammentritt.

Zur Errichtung von Salpeterplantagen wählt man einen freien Ort, der einen festen thonigen Boden hat, führt auf einer zwei Fuß hoch über der Erde befindlichen Mauer einen geräumigen Schuppen mit einem dichten Dache auf, und häuft darunter ein Gemisch von Moorerde, Gassenkoth, Schlamm, ausgelaugter Asche, Schutt, Kalk und Mist, oder überhaupt thierische, in Fäulniß übergehende Abfälle in 100 Ellen langen und 4 Fuß breiten Mauern über einander, und erhält solche durch wiederholtes Begießen mit Mistjauche oder Urin in stets feuchtem Zustande. Statt der Wände oder Mauern, welche man zur Lockererhaltung und Vermehrung der Einwirkung der Luft mit Reisig u. drgl. vermengt, baut man auch Pyramiden auf, welche dann aber alle vierzehn Tage umgeschaufelt werden müssen, weil die inneren Theile derselben von der Luft sonst unberührt bleiben.

Da in beiden Fällen die Fäulniß nur bei Anwesenheit eines gewissen Grades von Feuchtigkeit stattfinden kann, bei völliger Trockenheit der Haufen aber gänzlich aufhört, so wird das Begießen mit Urin in angemessenen Zwischenräumen fortgesetzt; auch übergießt man mit Vortheil zuweilen mit Aschenlauge, wodurch der Kalksalpeter zersetzt wird. Je mehr man Aschenlauge zum Begießen anwendet, um so weniger derselben bedarf man bei dem nachherigen Sieden. Die Fäulniß schreitet nun allmählich fort und giebt sich durch das Zusammensintern und verrottete Ansehen der Wände und Haufen kund. Erst nach Verlauf von zwei Jahren ist sie ziemlich beendigt und ist alsdann die Anwesenheit der Salpetererde durch eine weiße Efflorescenz der Außenfläche zu erkennen. Man begießt

dann in den letzten Monaten nur mit Wasser, damit keine unzersetzte organische Stoffe übrig bleiben, welche die Reinigung erschweren würden.

Die völlige Reife der Salpeterhaufen muß man durch Auslaugen einer kleinen Portion ausmitteln; enthält der Kubikfuß 6 bis 8 Loth Salpeter, so ist die Erde sudwürdig. Man schüttet sie dann in große Laugenkübel, übergießt sie mit heißem Wasser, rührt um und läßt klären. Nachdem die erste Lauge abgezogen ist, wird die Erde noch so lange ausgelaugt, bis sie allen Salzgeschmack verloren hat. Da die letzten Laugen nur sehr schwach sein können und viel Brennmaterial zum Abdampfen erfordern würden, so übergießt man mit diesen frische Erde u. s. w. Da die Salpetersäure in den Haufen fast allein an Kalk gebunden ist, wenn man nicht mit Aschenlauge begoß, so enthalten die Laugen meistens Kalksalpeter, welcher mit Pottaschen- oder Holzaschenlauge zersetzt werden muß, wobei sich der Kalk niederschlägt. Die erhaltenen Laugen werden abgedampft und zur Krystallisation gebracht, wobei man, wenn Holzasche angewandt wurde, einen Salpeter von brauner Farbe gewinnt, der durch nochmaliges Auflösen in Wasser und Krystallisiren gereinigt wird.

Mehr hierüber findet man in den Schriften: »A. Dumas Anleitung zur künstlichen Erzeugung des Salpeters. Quedlinburg, 1836.« — »C. F. Becker, Dr., Anleitung zur künstlichen Erzeugung des Salpeters. Braunschweig, 1814.« und »Gehlen Anleit. zur Bereitung des Salpeters. Nürnberg, 1816.«

In Schweden besteht eine eigene, sehr zweckmäßige Salpeter-Regie, welche darin besteht, daß jeder Grundeigenthümer eine gewisse Menge Salpeter zu liefern verpflichtet ist. Zu diesem Zwecke bereiten sie eine Mischung aus Erde, Kalkmergel, ausgelaugter Asche u. dgl., welche in Kasten von Gestalt der Mistbeete zusammengeschaufelt und öfters mit Mistjauche begossen wird. Nach 2 Jahren wird die Mischung ausgelaugt.

Der natürliche und künstliche, im Handel vorkommende Salpeter enthält stets mehr oder weniger fremde Salze, als Kochsalz und salzsaures Kali, welche häufig 12 bis 25 Procent seines Gewichts betragen, weßhalb er zu den meisten Anwendungen vorher raffinirt werden muß.

Es geschieht dieses durchs Auflösen in Wasser und Eindampfen der Lösung, wobei sich das Kochsalz zum größten Theile ausscheidet. Die Salpeterlauge wird abgezogen, durch anhaltendes Umrühren abgekühlt, wobei sich der Salpeter in kleinen Krystallen ausscheidet, während der Rest des salzsauren Kalis oder Natrons in der Mutterlauge aufgelöst bleibt. Der so umgearbeitete Salpeter heißt raffinirter oder gereinigter, Nitrum depuratum, Kali nitricum depuratum.

Eine Lösung von gutem raffinirten Salpeter darf durch den Zusatz von Kalilösung, so wie von salpetersaurem Silber und salzsaurer Schwererde nicht getrübt werden. Erfolgt durch Kali eine Trübung, so ist ein Kalk- oder Magnesiasalz darin enthalten; eine Trübung durch salpetersaures Silber zeigt salzsaures Kali oder Natron, eine solche durch salzsaure Schwererde das Vorhandensein schwefelsaurer Salze an.

Der Salpeter krystallisirt in großen sechsseitigen Prismen, besitzt einen kühlend salzigen Geschmack, ist in Wasser leicht löslich und an der Luft unveränderlich. Er enthält kein Krystallisationswasser, schmilzt vor dem Glühen zu einer klaren Flüssigkeit, und wird bei höherer Temperatur unter Entweichen von Sauerstoffgas zersetzt. Auf glühende Kohlen geworfen verpufft er und darf dabei nicht knistern, sonst enthält er Kochsalz.

Mit Schwefel und Kali gemengt liefert er das Knallpulver; 3 Theile Salpeter, 1 Theil Schwefel und 1 Th. Sägespäne geben den Schnellfluß, der mit so lebhafter Wärmeentwicklung verbrennt, daß eine hineingelegte Silbermünze augenblicklich in Fluß kommt.

Die hauptsächlichste Anwendung des Salpeters zur Schießpulverfabrikation ist bekannt, außerdem dient er in der Feuerwerkerei und Schwefelsäurefabrikation, zur Bereitung der Salpetersäure in der Pharmacie, Glasfabrikation zur Darstellung des weißen Flusses, zum Einpökeln des Fleisches und zu manchen andern Zwecken.

Ein von dem bisher beschriebenen Salpeter wesentlich verschiedenes Salz ist der Chilisalpeter, welcher aus salpetersaurem Natron besteht. Es krystallisirt in Würfeln und heißt deßhalb auch kubischer oder Rhomboidalsalpeter, unter welcher Benennung es ausschließlich bekannt war, ehe es

in großer Menge aus Chili eingeführt wurde, seit welcher Zeit es auch erst für die Technik und den Handel von Wichtigkeit wurde. Man findet es natürlich in einigen Theilen von Ostindien, in größter Menge aber in Südamerika, in Peru, Distrikt von Atakama und im Distrikte Trapa unweit Chili.

Reisende entdeckten daselbst Salzauswitterungen, welche als salpetersaures Natron erkannt wurden und bei weiterer Nachforschung unerschöpfliche Vorräthe, Lager von mehr als vierzig Quadratmeilen Ausdehnung nachweisen. Es wurden davon ungeheure Massen nach Europa gebracht, welche die Preise des indischen Kalisalpeters sehr herabdrückten. Im Jahre 1837 wurden aus dem Hafen von Iquiqua 150,000 Ctr. ausgeführt.

Zur Fabrikation des Schießpulvers ist der Chilisalpeter nicht anwendbar, weil er bedeutend langsamer brennt als Kalisalpeter, sonst aber kann er den letzteren, mit Ausnahme natürlich der Feuerwerkerei, fast zu allen technischen Anwendungen vertreten. Zur Schießpulverfabrikation kann man ihn jedoch tauglich machen, wenn man ihn durch Pottasche zersetzt, wobei man Kalisalpeter und kohlensaures Natron gewinnt, welcher Proceß Gelegenheit zu einer vortheilhaften Fabrikation bietet und deßhalb schon häufig betrieben wird.

Bei der Einfuhr in die Staaten des deutschen Zollvereins unterlag der Salpeter bisher einem Eingangszoll von 5 Sgr. pro Centner. Es wurden in Centnern

	1843.	1844.
eingeführt .	72,359 Ctr.	63,272 Ctr.
ausgeführt .	5,149 „	8,497 „
durchgeführt	2,692 „	969 „

In England war mit Einschluß des Chilisalpeters in Centnern die

	1835.	1836.	1837.
Einfuhr .	264,338.	279,902.	349,993.
Ausfuhr .	73,379.	38,414.	93,024.
Verbrauch	204,580.	242,131.	256,969.

III. Der Vitriol.

Mit dem Namen Vitriol belegt man Salze, welche aus Metalloxyden und Schwefelsäure bestehen, und denen

man zu näherer Bezeichnung den Namen des Metalls, bei verschiedenen gemischten Sorten auch den Namen des Erzeugungsortes vorsetzt. Von besonderer Wichtigkeit sind jedoch nur diejenigen Verbindungen dieser Art, welche eine ausgedehnte Anwendung in der Technik finden, wie der Eisen-, Kupfer-, Zink- und Manganvitriol.

Der Eisenvitriol ist von allen, wegen seines massenhaften Verbrauchs, der sich in vielen Fällen auf seine Wohlfeilheit gründet, der wichtigste und ist überall gemein, wo man sich schlicht nur des Wortes Vitriol bedient. Für die Bereitung der Schwefelsäure ist nur dieser wichtig, indem er dazu wegen seiner Wohlfeilheit und weil er seine Säure nach erfolgter höherer Oxydation seines Eisengehaltes leicht fahren läßt, dazu allein angewendet wird.

Der Eisenvitriol, grüner Vitriol, auch Kupferwasser genannt, besteht aus meergrünen rhomboidalen Säulen, welche durchsichtig und mit 44 Procent Wasser verbunden sind. Nur hinsichtlich der Farbe unterscheidet sich von ihm der sogenannte schwarze Eisenvitriol, welcher aus schwefelkieshaltiger Torferde gewonnen wird. Die Krystalle des Eisenvitriols sind geruchlos, besitzen einen säuerlichen, zusammenziehenden, tintenartigen Geschmack, oxydiren sich an der Luft schnell und verwittern theils, welches bei gewöhnlicher Lufttemperatur langsam, bei erhöhter aber schnell von statten geht und wobei sie in ein weißes Pulver zerfallen.

Durch den Sauerstoff der Luft wird ein Theil des Eisenoxyduls in Oxyd verwandelt, wodurch die meergrüne oder bläulichgrüne Farbe in eine schmutzig grasgrüne oder gelblichgrüne übergeht und zugleich braungelbe Stellen sich zeigen. Dieses rührt davon her, daß ein Theil des Oxyduls in Oxyd umgewandelt wird, wobei sich $\frac{2}{3}$ schwefelsaures Eisenoxyd bildet, welches sich beim Auflösen in Wasser in neutrales Salz und $\frac{1}{3}$ schwefelsaures Oxyd zersetzt, welches letztere, mit Wasser verbunden, als ein pomeranzenfarbenes Pulver niederfällt, aus welchem auch der Eisenschlamm in den Alaun- und Vitriolhütten besteht.

Die Auflösung des frischen Vitriols sieht meergrün aus, reagirt nur dann sauer, wenn sie eine Spur von Oxydsalz enthält, wird bald gelbgrün, gelb und rothgelb unter Abscheidung des erwähnten basischen Oxydsalzes.

Der Eisenvitriol besteht aus 26,10 Eisenoxydul, 29,90 Schwefelsäure und 44,00 Wasser, löst sich in 1,43 Theilen Wasser von 50° und in 0,27 Theilen von 90° auf, nicht in Alkohol, schmilzt bei mäßiger Hitze in seinem enthaltenen Wasser, wird gelb, in Oxydsalz umgewandelt und bei erhöhter Hitze gänzlich zersetzt, indem sich Schwefelsäure entbindet uud Colcothar zurückbleibt. Eben dieses ist auch mit dem sonst nutzlosen, etwa nur als gelbe Farbe verwendbaren basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, dem oben erwähnten Eisenschlamm der Fall, welcher deßhalb ebenfalls mit Vortheil auf Schwefelsäure zu benutzen ist.

Der Eisenvitriol kommt zwar als ein bereits fertiges Erzeugniß der Natur vor, in den Grubenwässern mancher Bergwerke, als ein Produkt der Oxydation von Schwefelkiesen, in Höhlen, Steinkohlengruben und Alaunschiefern, auch wird er einfach da gewonnen, wo man das sogenannte Cementkupfer producirt, indem durch Hineinstellen von Eisenstangen das Kupfer metallisch niedergeschlagen, ersteres aufgelöst und durch Abdampfen gewonnen wird. Die auf diesen Wegen gewonnenen Quantitäten sind jedoch bei weitem nicht ausreichend, den Bedarf zu decken, man gewinnt vielmehr die größten Mengen dieses im Handel vorkommenden Salzes auf anderen Wegen.

Das gewöhnlichste Material zu seiner Herstellung ist natürliches Schwefeleisen, nämlich Schwefelkies und Wasserkies oder Vitriolkies, so wie solche Körper, welche von letzterem durchdrungen sind, wie vitriolkieshaltiger Torf, Erdkohlen, Steinkohlen, Alaunschiefer rc. Im Allgemeinen beruht die Darstellung des Vitriols auf der Verwitterung des Schwefeleisens, das heißt auf der Oxydation desselben zu schwefelsaurem Eisenoxydul, welche durch länger dauernde Einwirkung der Luft unter Begünstigung von Feuchtigkeit von statten geht. Da der Wasser- oder Vitriolkies dieser Veränderung schon in seinem natürlichen Zustande unterworfen ist, so werden die ihn enthaltenden Fossilien unmittelbar der Verwitterung ausgesetzt. Den Schwefelkiesen dagegen muß vorläufig ein Theil ihres Schwefelgehalts entzogen werden, wodurch der Rückstand die Eigenschaft erhält, unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit sich zu oxydiren oder zu verwittern. Diese Entziehung des Schwefels kann durch Destillation oder Rösten geschehen,

welche Operation in dem Abschnitte vom Schwefel schon beschrieben wurde.

Die solchergestalt vorbereiteten oder die einer solchen Vorbereitung nicht bedürfenden Wasserkiese werden in großen Haufen den Einwirkungen von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt, wodurch sie verwittern oder Sauerstoff aus der Luft aufnehmen. Erscheint das Aeußere der Haufen mit einem Ueberzuge haarförmiger Krystalle, so wird das gebildete Salz durch Auslaugen abgeschieden, und die rückständigen Erze nach Maßgabe ihrer Beschaffenheit noch ein oder mehrere Male der Verwitterung ausgesetzt. Die erhaltene Lauge wird zur Concentration gebracht, indem man sie in bleiernen Pfannen abdampft, dann in mit Reisern oder Schilfröhren bestellten Fässern krystallisiren läßt.

Ausführliche Belehrung über den neuesten Zustand der Vitriolbereitung gewährt das beim Verleger dieses erschienene Werk: »L. A. Blechschmidt ausführliches Handbuch der Vitriol- und Alaunfabrikation.« Quedlinburg, 1849.

Dritter Abschnitt.

Bereitung der Schwefelsäure aus Vitriol.

Zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure oder des Vitriolöls benutzt man hauptsächlich denjenigen Vitriol, welcher bei der Fabrikation als Bruch oder Gries abfällt und nicht gut zu verkaufen ist, so wie auch den oben erwähnten Eisenschlamm oder Schmant. Bedient man sich geradezu des Vitriols, wie er gewonnen wird selbst, und geschieht die Schwefelsäurebereitung auf der Vitriolhütte selbst, so dampft man die Lauge meistens so weit ein, daß sie beim Erkalten zu einer festen Masse gesteht, welche man Vitriolstein nennt.

Die erste Operation mit dem auf Vitriolöl zu benutzenden Salzen besteht darin, daß man sie des größeren Theils ihres chemisch gebundenen Wassers oder ihres Krystallisationswassers beraubt. Man entzieht ihm $\frac{6}{7}$ seines Wassergehaltes, so daß von 100 Pfund gewöhnlichen krystallisirten Vitriols etwa 60 Pfund verbleiben und er nur so viel Wasser zurückbehält, als zur Existenz der rauchenden concentrirten Schwefelsäure im tropfbar flüssigen Zustande erforderlich ist. Diese Wasserentziehung geschieht durchs Calciniren, entweder in gußeisernen Kesseln, oder besser in eigens zu diesem Zwecke in dem Vitriolölbrennofen eingerichteten sogenannten Calcinirhöhlen, während der Destillation der Schwefelsäure, indem durch die Ziegelwände genug Hitze aus dem Feuerraume in diese Höhlen übergeht.

Die Destillationsgefäße sind feuerfeste irdene Kolben, von denen die einen mit einem Beschlag aus Lehm und Colcothar versehen, als Retorten, die andern als Vorlagen dienen; erstere werden in einem Galeerenofen paarweise dem freien Feuer ausgesetzt. Ein Vitriolölbrennofen der Hütte zu Hermsdorf, Schubarth's technischer Chemie entnommen, ist auf Tafel III. dargestellt. Fig. 4. zeigt die obere Ansicht und den Grundriß in der Höhe des Feuerraums, Fig. 6. die Vorderansicht und ein Querprofil, Fig. 5. die Längenansicht und ein Längenprofil des Ofens; a der Aschenfall, b das Schürloch, c die Roststäbe. Die Kolben e werden bei Aufführung der Mauer d eingemauert, und zwar wird auf die Ziegelsteine 1 bis 1' Linien hoch Lehm gestrichen, die Kolben darauf gelegt und dann mit Ziegelstücken und Lehm die Mauer noch 3 Zoll hoch aufgeführt. Der erste Kolben wird gewöhnlich 1 Fuß von dem Schirm f angebracht; die Entfernung eines Kolbens von dem andern beträgt 3 Zoll. Auf jeder Seite des Ofens liegen 12 Kolben, mithin in dem ganzen Ofen 24 Stück. Sie stoßen in der Mitte der Feuerung an einander, und ragen 4 bis 5 Zoll hoch aus der Mauer hervor, damit die Vorlagen g angebracht werden können.

Die Größe der Kolben ist sehr verschieden, gewöhnlich sind sie 15 Zoll lang, der Durchmesser am Hals beträgt 3 Zoll, eben so viel am Boden; der Hals ist 6 bis 7 Zoll lang. Die Vorlagen g sind 14 Zoll lang, haben einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Zoll in der Mündung, am Boden 4 Zoll im Lichten, und besitzen eine Thonstärke von $\frac{1}{2}$ Zoll. Auf der Mauer d liegen thönerne Platten h 1 Zoll von einander entfernt; sie werden mit Thon gut verklebt, und nur an den Seiten werden Zuglöcher i gelassen, welche, je nachdem es nöthig ist, geöffnet und verschlossen werden können. Zwischen dem Schirm f und der ersten Platte befindet sich eine Oeffnung k, welche vorzüglich dazu dient, den Luftzug zu befördern. Damit aber das Feuer durch heftige Windstöße nicht durch diese Oeffnung herausgetrieben werde, ist der Schirm f angebracht. l der Schornstein.

Zum vorläufigen Trocknen des Vitriolschmants sind vier Calcinirhöhlen m an den Seiten des Ofens angebracht; über demselben ist eine Mauer, auf welcher die Vorlagen

liegen. Um dieser einen bessern Halt zu geben, sind querüber eiserne Schienen angebracht. Der Vorsprung n dient dazu, daß der Schmant nicht so leicht aus den Höhlen fallen kann. Mat hat auch Oefen, in welchen zwei Reihen Retorten über einander liegen.

Sind die Kolben, ein jeder mit 1½ bis 2 Pfund calcinirtem Vitriol gefüllt und eingesetzt, so wird gelindes Feuer gegeben, wobei zuerst wässerige Säure, Vitriolspiritus, Pflegma, Esprit. de Vitriol, Spirit of Vitriol überdestillirt, welche meistens nicht aufgefangen wird. Sobald als die weißen Nebel der wasserfreien Säure sich zeigen, legt man die Vorlagen an und verklebt die Fugen mit Kitt. Nun verstärkt man allmählich das Feuer, bis die Vorlagen, welche anfänglich sehr heiß wurden, allmählich weniger heiß werden, ein Zeichen, daß die Destillation des Vitriolöls aufgehört hat. In 32 bis 36 Stunden ist die Operation beendet, in den letzten 6 Stunden aber müssen die Kolben weiß glühen. Hierauf nimmt man die Vorlagen und die Lutirung ab, die Kolben werden mittelst einer eisernen Kratze entleert, die zersprungenen ausgewechselt und derselbe Proceß wieder angefangen.

Man erhält ungefähr 45 Procent vom calcinirten Vitriol und Vitriolöl. Der Rückstand ist eine rothbraune erdige Masse, Eisenoxyd mit ein wenig basisch schwefelsaurem Eisenoxyd und fremden beigemengten Metalloxyden, welche der Vitriol enthielt; man nennt ihn Colcothar, Todtenkopf, Caput mortuum vitrioli, und benutzt ihn als braunrothe Farbe, als Polirpulver ꝛc. Das erhaltene Vitriolöl enthält stets schweflige Säure beigemengt, weil sich ein Theil der Schwefelsäure in der hohen Temperatur und durch zufällig vorhandene organische Körper in Sauerstoffgas und schweflige Säure zersetzt.

Nicht selten stellt man Vitriolöl auch so dar, daßman das Destillat des Vitriols in vorgeschlagene schwache Säure leitet, wodurch sich mehr oder weniger rauchende Säure mit nicht rauchender gewöhnlicher vereinigen kann; allein das so dargestellte Vitriolöl ist nicht so concentrirt wie das echte und raucht nicht so stark, weil es nicht so viel wasserfreie Säure enthält.

Auch aus gewöhnlicher, aus Schwefel bereiteter Schwefelsäure kann man Vitriolöl erhalten, wenn man dieses

mit Colcothar zu schwefelsaurem Eisenoxyd verbindet, abdampft und dann destillirt, zu welchem Ende man das wieder gewonnene Eisenoxyd stets von Neuem benutzen kann.

Auch aus saurem schwefelsauren Kali oder Natron kann man Vitriolöl erhalten.

Dasselbe wird in Krügen von Steinzeug mit irdenen Schraubenstöpfeln, welche verkittet sind, verkauft.

Es enthält fast immer schwefelsaures Eisenoxyd und kohlige Theile und nicht selten Selen, welches als ein braunrothes Pulver am Boden der Krüge sich abscheidet, auch wohl Salpetersäure, wenn zur Darstellung salpetersäurehaltige Schwefelsäure vorgeschlagen wurde.

Vierter Abschnitt.

Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel.

1. Theorie dieses Processes.

Obgleich, wie bereits oben angegeben wurde, die Erfindung der Schwefelsäurebereitung schon ins 17. Jahrhundert fällt und von da ab zu einer Fabrikation im Großen Veranlassung gab, so wurde diese doch nur empirisch betrieben, indem man die Bedingungen des Gelingens der erforderlichen Operationen, nicht aber die Theorie, oder die wissenschaftlichen Grundsätze, worauf sie basirt waren, kannte. Diese verdankt man vielmehr den erst in neuerer Zeit angestellten Beobachtungen und fortgesetzten Bemühungen der französischen Chemiker Clement Desormes und Gay-Lussac, welche dadurch den Grund legten zu den Fortschritten und Verbesserungen, welche die Schwefelsäurefabrikation in neuester Zeit erfahren hat, wodurch man dahin gelangt ist, in der Praxis beinahe eine solche Ausbeute an Schwefelsäure zu erlangen, als man stöchiometrischer Berechnung nach daraus nur erhalten kann, ein Resultat, gegen welches diejenigen früherer Zeiten sehr weit zurückstehen.

Der Schwefel hat die Eigenschaft, sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff zu verbinden und damit Säuren zu bilden, wovon zwei schon seit langer Zeit bekannt, zwei jedoch erst später entdeckt sind. Diese vier Oxydationsstufen des Schwefels heißen unterschweflige Säure, schweflige Säure, Unterschwefelsäure und Schwefelsäure. Die erstere besteht aus 66,80 Schwefel und 33,20

Sauerstoff oder 100 Theile Schwefel nehmen zu dieser Verbindung 49,71 Sauerstoff auf.

Die schweflige Säure bildet sich beim Verbrennen des Schwefels, oder wenn der Schwefelsäure ein Theil ihres Sauerstoffs entzogen wird. Sie besteht aus 50,144 Schwefel und 39,856 Sauerstoff; sie ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft gasförmig, kann aber durch hohe Kältegrade oder starken Druck tropfbar flüssig erhalten werden. Sie röthet Lackmuspapier nicht, sondern vertilgt die Farbe und wird wegen dieser Eigenschaft zum Bleichen vegetabilischer und animalischer Stoffe gebraucht.

Die Unterschwefelsäure besteht aus 44,59 Schwefel und 55,41 Sauerstoff, oder 100 Theile Schwefel nehmen in ihr 124,27 Sauerstoff auf.

Die Schwefelsäure besteht aus 40,14 Schwefel und 59,86 Sauerstoff, oder aus 100 Theilen Schwefel und 149,135 Sauerstoff.

In diesen vier Verbindungen verhalten sich also die Mengen des Sauerstoffs wie 1, 2, $2\frac{1}{2}$ und 3, oder wie 2, 4, 5 und 6.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, verbindet sich der Schwefel beim Verbrennen in der Luft mit 99,42 Procent Sauerstoff, um aber in Schwefelsäure überzugehen, bedarf er 149,135 Procent Sauerstoff; es müssen daher der schwefligen Säure 50,93 Theile Sauerstoff hinzugefügt werden, wenn man 100 Theile Schwefel in Schwefelsäure verwandeln will.

Beiläufig mag in dieser Stelle der aus diesen Angaben hervorgehenden stöchiometrisch bestimmten Ausbeute des Schwefels an Schwefelsäure Erwähnung geschehen. Es verbinden sich 100 Theile Schwefel mit 149,135 Theilen Sauerstoff zu trockner Schwefelsäure, diese bedarf, um in tropfbar flüssige concentrirte Säure überzugehen, 18,3 Procent Wasser, wonach sich ergeben $100 \times 149 \times 56 = \times = 305$ Pfund Schwefelsäure.

Bei Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure handelt es sich demnach darum, der ersteren den noch fehlenden Sauerstoff beizufügen. Dieses erfolgt nun zwar an feuchter Luft von selbst, die schweflige Säure oxydirt sich in solcher zu Schwefelsäure, aber der Proceß verläuft zu langsam, als daß die freiwillige Oxydation an der

Luft eine Anwendung beim technischen Betriebe zuließe. Man muß sich daher eines die Rolle der Vermittelung übernehmenden Körpers bedienen, welcher den Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, ihn an die schweflige Säure abgiebt und seine Wirksamkeit möglichst lange behält. Einen solchen nun hat man in dem Platinmohr, derselbe wirkt dabei ähnlich wie bei der bekannten Oxydation des Alkohols zu Essigsäure; allein er ist beim Betriebe im Großen in ziemlicher Menge erforderlich und würde daher, wegen seiner Kostbarkeit ein großes Capital in Anspruch nehmen. Man bedient sich deßhalb allgemein als Oxydationsmittels des Stickstoffoxyds oder der salpetrigen Säure.

Läßt man atmosphärische Luft zu Salpetergas treten, bis die Farbe des gebildeten orangefarbenen Gases nicht mehr verstärkt wird, so hat man ein Gemenge von Stickgas und orangefarbener salpetriger Säure. Mischt man zu dieser unter heißem Wasser aufgefangenes und darum nur wenig Wasser enthaltendes schwefligsaures Gas, so bildet sich eine feste weiße Verbindung von krystallinischem Gefüge. Wirft man diese ins Wasser, so entbindet sich so viel Salpetergas als vorher gebunden war.

Die salpetrige Säure hat im dampfförmigen Zustande keine Einwirkung auf die schweflige Säure, tritt aber, wie aus dem Obigen hervorgeht, sobald Wasser, sei es in flüssiger oder Dampfgestalt, hinzukommt, augenblicklich mit ihr in Wechselwirkung. Die salpetrige Säure giebt einen Theil ihres Sauerstoffgehaltes an die schweflige Säure ab, und verwandelt diese dadurch in Schwefelsäure, während sie selbst durch Verlust des Sauerstoffgehalts in Stickstoffoxyd übergeht. Dieses letztere aber besitzt die Eigenschaft, in Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff sich durch Aufnahme desselben zu salpetriger Säure zu oxydiren, welche dann unter Vermittelung von Wasserdampf eine neue Portion schwefliger Säure in Schwefelsäure umwandelt, hierbei wieder in Stickstoffoxyd übergeht und auf diese Art die Rolle der Vermittelung übernimmt, indem sie den aus der atmosphärischen Luft aufgenommenen Sauerstoff sofort wieder an eine neue Portion schwefliger Säure abgiebt.

Auf diese Weise nun würde man mit ein und derselben Menge salpetriger Säure unausgesetzt fortarbeiten und

ungemessene Mengen schwefliger Säure in Schwefelsäure überführen können, wenn nicht mehrere noch zu erläuternde Gründe dieses verhinderten. Zuvörderst darf man nicht vergessen, daß der erforderliche Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft entnommen werde, und daß zur Fortsetzung des Processes, wie einleuchtet, eine Erneuerung derselben nothwendig erforderlich ist. Damit nun eine Erneuerung der atmosphärischen Luft stattfinden kann, ist es nothwendig, das in der Kammer enthaltene unzersetzt zurückgebliebene Stickstoffgas zu entfernen, um Platz für frische Luft zu gewinnen, welches nicht anders geschehen kann, als daß die damit gleichzeitg vermengte Salpetersäure mit entweicht. Nun enthält die atmosphärische Luft dem Gewichte nach 77,74, dem Volumen nach 79 $\frac{0}{0}$ Stickstoff, folglich bleiben, so oft 100 Pfund Schwefel verbrannt werden und sich die entstandenen 199 Pfund schweflige Säure durch Bindung von 50,93 Pfund Sauerstoff zu Schwefelsäure oxydirt haben, 648 Pfund = 4074 C. F. (bei 0°) Stickstoff zurück, welche entfernt werden müssen.

Ein anderer Verlust an salpetriger Säure wird dadurch bedingt, daß sich dieselbe in Berührung mit Wasser in gasförmiges Stickstoffoxyd und Salpetersäure entmischt, welche letztere sich mit der Schwefelsäure gleichzeitig niederschlägt, und deren Menge um so größer ausfällt, je größer die Menge des vorhandenen Wasserdampfes war, indem die zersetzende Wirkung desselben sich um so energischer zeigt, je weniger Schwefelsäure derselbe aufnimmt.

Berücksichtigt man hierbei die oben angeführte Thatsache, daß sich schweflige Säure mit wenigem Wasser zu einer krystallinischen Masse von Schwefelsäure und salpetriger Säure verbindet, welche sich an den Wänden des Gefäßes in zolldicken krystallinischen Lagen nach Art gefrorner Fensterscheiben absetzt, und welche beim Hinzutreten von mehr Wasser in Schwefelsäure, Salpetersäure und entweichendes Stickstoffoxydgas zersetzt wird; so ergiebt sich hierbei als eine Hauptsache, bei der Schwefelsäurefabrikation weder zu wenig noch zu viel Wasserdampf anzuwenden, indem im letztern Falle nicht allein der Verlust einer größeren Menge Stickstoffoxydgas oder salpetriger Säure durch Bildung von mehr Salpetersäure stattfindet, sondern auch die Säure dünner ausfällt, folglich mehr Abdampf-

kosten erfordert. Früher hielt man die Erscheinung der Krystalle in den Kammern für bloß zufällig, bis neuere Untersuchungen von Rose, de la Prevostaye, Gaultier, Gay-Lussac u. A. zeigten, daß die Schwefelsäure lediglich aus der Zersetzung des schwefelsauren Stickoxyds hervorgehe.

Das zu dem beschriebenen Processe nothwendige Stickstoffoxyd oder die salpetrige Säure kann man auf verschiedene Weise beschaffen. Das älteste Verfahren bestand darin, den Schwefel mit einer gewissen Menge Salpeter zu mengen und sodann abzubrennen; später entwickelte man sie aus Salpetersäure, welche mit Zucker oder Stärkemehl erhitzt wurde, wobei die entstehende Oxalsäure einen Theil der Kosten deckte.

Gegenwärtig hat man in den meisten Fabriken diese beiden Verfahrungsarten verlassen und entwickelt aus einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, welches in einer eisernen Pfanne, mitten in die Flamme des brennenden Schwefels gestellt und dadurch erhitzt wird, dampfförmige Salpetersäure, welche bei Berührung mit der schwefligen Säure einen Theil dieser letztern sofort zur Schwefelsäure oxydirt, dabei selbst aber zu Stickstoffoxyd reducirt wird und als solches den ferneren Proceß unterhält. Die so gebildete verdünnte Schwefelsäure läßt man bis zu einem specifischen Gewichte von 1,558 — 52° B. oder einem Gehalt von 54 % Schwefelsäurehydrath kommen, worauf man sie durch Abdampfen concentrirt. Es ist nicht gleichgültig, ob man sie stärker oder schwächer abzieht, indem stärkere Säure zu viel schweflige Säure, viel schwächere bis über 46 % Hydrath enthaltende zu viel Stickstoffoxyd aufsaugt, was sich aus den oben erläuterten Grundsätzen erklärt. Man hat demnach von jedem Centner Säure aus den Kammern 39 Pfund Wasser abzuscheiden, um käufliche concentrirte Salpetersäure zu erhalten, welche gegen 93 % Hydrath enthält oder nach Beaumé's Aräometer eine Stärke von 66° zeigt.

Einen hübschen Apparat, um den Vorgang der Schwefelsäurebildung mit der größten Bequemlichkeit beobachten zu können, haben Clement und Desormes angegeben; er ist in Fig. 1. Taf. I. vollständig abgebildet. Man verschafft sich einen möglichst großen Glasballon, der an der

Seite mit einer Tubulirung versehen, und dessen durch Abschneiden des Halses gebildete Hauptöffnung mit einer Bleiplatte geschlossen wird. Durch diese Bleiplatte reichen drei gebogene Glasröhren hindurch. Die erste derselben wird mit einem Kolben in Verbindung gesetzt, in welchem man schwefligsaures Gas durch Erhitzen von Kupferspänen mit Schwefelsäure entwickelt; die zweite mit einem andern Kolben, worin sich Stickstoffoxydgas aus Salpetersäure und Kupfer erzeugt; die dritte mit einem Kolben, der zur Erzeugung von Wasserdämpfen dient. Außer diesen drei Röhren kann die Bleiplatte noch eine größere, mit einem Deckel zu verschließende Oeffnung enthalten, durch welche man nach Beendigung des Processes, die ihres Sauerstoffs beraubte atmosphärische Luft entweichen läßt.

Wenn dieser Ballon mit frischer atmosphärischer Luft gefüllt ist, läßt man die Entwickelung von schwefliger Säure und Stickstoffoxydgas, letzteres jedoch in viel geringer Menge, vor sich gehen, wobei sich der Ballon mit dicken rothen Dämpfen von salpetriger Säure erfüllt, ohne daß, falls der Apparat und die angewandten Gasarten völlig trocken waren, eine Spur von Schwefelsäure zum Vorschein kommt. Läßt man nun eine geringe Menge Wasserdampf eintreten, so erscheinen alsbald weiße Nebel von schwefelsaurem Stickstoffoxyd, welche die Wandungen des Ballons, wie Eis an gefrornen Fensterscheiben, mit strahligen Krystallisationen überkleiden, während die rothen Dämpfe verschwinden. Leitet man hierauf eine erneuerte Portion Wasserdampf in den Ballon, so bemerkt man, daß jene Krystallisationen unter Aufbrausen, in Folge der Entwickelung von Stickstoffoxydgas und unter Bildung rother Dämpfe zu einer ölartigen Flüssigkeit zerfließen, welche sich in der unteren Wölbung des Ballons ansammelt. Fährt man mit der Entwickelung von schwefligsaurem und Stickstoffoxydgas fort, und leitet gleichzeitig eine hinlängliche Menge Wasserdampf hinzu, so kommen jene krystallinischen Vegetationen nicht zum Vorschein und es schlägt sich die Schwefelsäure sogleich als Flüssigkeit theils an den Wänden, theils inmitten des Ballons in Gestalt feiner Tröpfchen nieder.

Nachdem dieser Vorgang eine Zeit lang fortgeschritten, und der Sauerstoffgehalt der in dem Ballon eingeschlossenen atmosphärischen Luft verbraucht ist, findet keine Ein-

wirkung mehr statt. Man öffnet nun die seitliche Tubulirung und die obere weite Oeffnung, um den Ballon mit frischer Luft zu füllen, worauf der Proceß fortgesetzt werden kann. Erst nachdem hierdurch eine zuverlässige und klare Einsicht in den Vorgang bei der Schwefelsäurebildung möglich geworden war, konnte eine richtige Theorie derselben aufgestellt werden, in Folge dessen frühere Mängel beseitigt und Verbesserungen eingeführt werden konnten, die denn auch nicht ausblieben, indem man nicht allein bedeutend an Salpeter zu ersparen, sondern auch die Ausbeute an Schwefelsäure bedeutend zu vermehren lernte.

II. Aeltere Methoden, Schwefelsäure aus Schwefel zu bereiten.

1. Nach Demachy.

Das Wort Vitriolöl oder Vitriolsäure, im strengsten Verstande genommen, ist die aus dem Vitriolöl gezogene Säure. Seit langer Zeit waren die Holländer im Stande, diese Säure durch ganz Europa in einem so mäßigen Preise zu versenden, den man ihnen nicht nachthuen konnte.

Der Muth der Engländer hat in den letzten Jahren, wo nicht das Verfahren der Holländer, doch ein eben so wohlfeiles entdeckt, daß es nicht fehlen kann, es muß vor allen den Vorzug verdienen. Ich sage vor wenig Jahren, denn in der That sind die einzigen Schriftsteller, die davon geschrieben haben und noch leben, der Dr. Lewis in seiner Chymistry of Newman abridged, und Herr Doßie in seinem Buche: »Die entdeckten Geheimnisse und Betrügereien der Chemie.« Diese sagen, daß diese Erfindung ganz neu ist. Letzterer setzt hinzu, daß das dadurch erhaltene Vitriolöl nicht über 4 Sous das Pfund kommt. Ohne versichern zu wollen, daß es das Verfahren der Engländer ist, das nach Frankreich gekommen, so weiß man, daß eine Vitriolölfabrik in einer Vorstadt von Rouen angelegt ist.

Man wußte seit langer Zeit, daß der Schwefel so zu sagen bloß ein Vitriolöl sei, welches durch den Beitritt von $\frac{1}{32}$ brennbarem Wesen eine feste Gestalt bekommen hat, man wußte aber auch, daß dieser Schwefel sich nur durch das Verbrennen zersetzt, und Versuche ohne Zahl schienen zu beweisen, daß diese Verbrennung nur in freier Luft geschehen könne. Daraus entstand ein beträchtlicher Verlust dieser Säure, zu dem noch die Unbequemlichkeit der er-

stickenden Dünste kam, die nach dem Maße beschwerlich fielen, als die Bereitung im Großen vorgenommen wurde.

Um nun Vitriolöl aus Schwefel zu bereiten, muß man sich Ballone von größtmöglichstem Umfange verschaffen, von sechzig, hundert Pinten und darüber. Der englische Verfasser zeigt, daß der Handgriff, mit welchem man in den Glashütten Ballons von ausnehmender Größe macht, darin bestehe, das Blaserohr mit einer hinlänglichen Menge Glas anzufüllen. Anfangs zu blasen, wie man bei allen Bouteillen gewohnt ist und darauf durch das eiserne Rohr ein oder zwei Unzen Wasser zu blasen, das der Glasmacher vorher in den Mund nimmt. Das Wasser zertheilt sich in Dämpfe, ehe es in die schon geblasene Höhlung des Glases kommt und die große Ausdehnung, deren in Dünste zerstreutes Wasser fähig ist, oder wenn man will, die große Menge aus den Dünsten entwickelter Luft, wirkt auf die weiche Glasmasse, dehnt sie auf allen Seiten aus und verschafft ihr sogleich einen beträchtlichen Umfang. Man hat diese letzten Jahre in Paris drei solche Ballone gesehen, deren jeder fast ein Oxhoft hielt, die in die Fabrik nach Rouen kamen.

Man läßt sich viereckige Gestelle von vierkantig zugehauenem Holze machen, nach dem Winkelmaße und dauerhaft, worauf ein starkes Brett liegt, das in der Mitte mit einer runden Oeffnung ausgeschnitten ist von einem Schuh und mehr im Durchmesser. Dieses Brett befestigt man auf dem Gestelle nur auf einer Seite mit zwei Gelenkbändern, Scharnieren, so daß man es wie einen Deckel auf und nieder klappen kann. In den Ausschnitt dieses Brettes setzt man die großen Ballons, mit der Sorgfalt, daß man den Rand des Brettes abrundet und mit Filz beschlägt. Der Ballon wird so gesetzt, daß sein Hals mit dem Brette wagrecht und nach der Seite zu liege, wo die Gelenkbänder sind, wodurch man leicht in den Stand gesetzt wird, den Ballon auszuleeren, ohne ihn zu berühren, indem man bloß das Brett aufrichtet. Auf die Seitenriegel des Gestelles befestigt man ein anderes Brett, das einen niedrigen kleinen Ofen tragen soll, der oben weiter ist und eine breite Sandkapelle trägt, die bis auf einen Daumen breit an das ausgeschnittene Brett heran-

ragt, wodurch das Stück vom Ballon, welches im Ausschnitte liegt, ganz in den Sand zu sitzen kommt.

In Fig. 2. Tafel I. ist der Apparat abgebildet. B B B B eine Reihe schief aufsteigender Aludels oder Ballons von Glas oder Steinzeug, wo jedesmal a der Hals der einen in die Mündung c des andern höhern Aludels ragt, um die in D dem größeren Aludel entstandenen Schwefeldämpfe durchzulassen. Der zu verbrennende Schwefel wird durch die offene Mündung g hineingebracht. Dieser große unterste Aludel D liegt im Sandbade auf einem kleinen Oefchen A, wodurch der Schwefel bis zum Brennen erhitzt wird. An dem unteren Ende jedes der übrigen Aludels B sieht man in e eine Portion Wasser, die durch kleine untergesetzte, in der Abbildung nicht gezeichnete Oefchen bis zu Dämpfen erhitzt wird. Der obere Hals des letzten und höchsten Aludels ist offen.

Man versieht sich nun mit irdenen Löffeln, die wohl gearbeitet, gebrannt und so hohl und weit sind, daß sie ohne Mühe in den Hals des Ballons eingebracht werden können, so daß die Höhlung des eingebrachten Löffels in den Mittelpunkt des Ballons trifft. Der Stiel desselben endigt sich in einen Stöpfel von gleichem Thone, der in jeden Ballonhals genau paßt und nichts durchläßt, zu welchem Zwecke der Stöpfel mit einem hervorstehenden Rande versehen, der größer als die Weite der Mündung des Ballons und während der Arbeit mit einem fetten Kitte, auch wohl mit geweichtem Thone verwahrt ist.

Wenn dieses Alles in Bereitschaft ist, so hat man in einem Mörser oder unter einem Mühlsteine eine sehr genaue Mischung von 4 Theilen Schwefel mit 1 Theil Salpeter gemacht. Der Verfasser sagt $\frac{1}{5}$ Salpeter, welches zweideutig ist. Der fünfte Theil des Schwefels wäre 1 Pfd. Salpeter auf 5 Pfd. Schwefel; soll es das Fünftel des Ganzen sein, so wäre es 1 Pfd. Salpeter auf 4 Pfd. Schwefel. Da nach meinen Versuchen das eine so wie das andere Verhältniß gelingt, so glaube ich das erstere als das sparsame anzeigen zu müssen. Herr Lewis jedoch giebt die Größe der englischen Ballons zu 1 Oxhoft an und setzt hinzu, daß 6 Pfd. Salpeter auf 1 Ctr. Schwefel hinreichend seien, welches etwas mehr als $\frac{1}{17}$ macht.

Mit diesem Gemisch füllt man einen Löffel an, so

daß man zwei oder drei Schichten klein gezupften oder gehackten Flachs oder Werg dazwischen legt. Vorher hat man in den Ballon 3 oder 4 Pinten Wasser gegossen, und es vermittelst des darunter befindlichen Sandbades und Ofens erhitzt. Sobald sich Wasserdämpfe entwickeln und den Ballon anfüllen, zündet man das Gemenge in der Schaufel an, und steckt letztere so in den Ballon, daß die Mündung desselben durch den an ersterer befindlichen Rand genau geschlossen wird. Sogleich wird der Ballon mit weißen Dämpfen erfüllt, die wie bei der Bereitung der Salzsäure, den Ballon verdunkeln, welche Erscheinung so lange dauert als die Flamme währt, woraus man abnehmen kann, wann der Löffel gewechselt werden muß. Mit Hülfe dieses leichten Handgriffs verwandelt der sich verzehrende Schwefel den Flachs in Kohle, diese Kohle verpufft den Salpeter, welcher dann dem brennenden Schwefel eine neue Thätigkeit verschafft.

Man kann sagen, daß die englischen Künstler hierbei aus zwei widrigen, von den Naturkundigen beobachteten Eigenschaften des Schwefels und Salpeters Nutzen gezogen haben. Ersterer verschluckt bei seinem Verbrennen viel Luft, der zweite erzeugt viel Luft wenn er verpufft, woher es kommt, daß sich stets genug Luft in dem geschlossenen Ballon befindet, so daß die Flamme nicht erstickt werden kann.

Wenn der erste Löffel verzehrt ist, hält man einen anderen in Bereitschaft, den man an seine Stelle bringt, und so fort, bis der Ballon bald auf die Hälfte voll ist. Jetzt gießt man das Fertige aus; denn wenn man noch fortführe, brauchte man zu viel Feuer, um die Feuchtigkeit zu erhitzen und auf der andern Seite würde auch der übrig bleibende leere Raum des Ballons zu klein. Das Fertige braucht man nur noch abzudampfen, wenn es nöthig ist; denn wahrscheinlich nimmt man sich in England nicht die Mühe dazu.

Unnütz wäre es, anzumerken, daß jeder Ballon wenigstens zwei Löffel haben muß, deren Stöpfel dem Halse angepaßt sind. Man sieht auch ohne weiteres Erinnern wohl, daß ungeachtet aller Vorsicht, die schweflichten Dämpfe zu vermeiden, dennoch immer genug derselben ausdampfen, um bei der Arbeit im Großen ein geräumiges Laborato-

rium zu erheischen, das wohl geöffnet und an einem sehr ablegenen Platze sei, daß es auf keine Weise den Nachbaren und ihren Besitzungen nachtheilig werde.

Zum Abdampfen des Vitriolöles ist die Sandgaleere höchst schicklich. Man erfüllt zu dem Ende gläserne Retorten auf zwei Drittel ihres Raumes mit der Flüssigkeit aus den Ballonen, man fügt gehörige Vorlagen an, und bedeckt sie fast ganz mit Sand. Dann feuert man nach und nach und erhöhet das Feuer stufenweise bis zum Verdampfen der Wässerigkeit, deren letzter Rückhalt sich mit Mühe erhebt, oder schwer zu verdampfen ist. Man erkennt die hinlängliche Verflüchtigung des Wassers, wenn die durch den Hals fallenden Tropfen langsam herabfließen, und beim Einfallen in die Vorlage ein kleines Zischen verursachen.

Man läßt die Vorrichtung abkühlen und füllt dann gleich das Vitriolöl aus, welches so schwer sein muß, daß eine Pintenflasche davon 3 Pfund 6 bis 8 Unzen aufnimmt. Zum Verkaufe füllt man es in große grüngläserne Flaschen, die mehr breit als hoch sind, und welche 80 bis 100 Pfund fassen. Diese Flaschen werden in weidene Körbe mit zwei Handgriffen gestellt und bis oben mit Heu ausgefüttert, um sie leicht fortzuschaffen und ihr Zerbrechen zu verhindern. Nur der kurze Hals der Flasche ragt hervor, den man mit einem dazu geformten und gebrannten Stöpfel aus Steingut verstopft und eine dichte, in Mastix getauchte Leinwand darüber bindet.

Das durchs Abdampfen erhaltene Phlegma ist noch sehr sauer und dient zur Beschickung neuer Ballons, in denen man Schwefel verbrennen will, statt des Wassers, das man bei der ersten Arbeit vorgeschlagen hat. Dieses ist die Ursache, warum die Engländer nicht mehr abdampfen und ihre Vitriolsäure entwässern.

Diese ganze Arbeit, die ich, wie vorhin erwähnt, im Kleinen angestellt habe, trägt zum wenigsten 350 Pfund gutes Vitriolöl aus 400 Pfund Schwefel. Man hat versucht, statt der großen gläsernen Ballons irdene zu nehmen, allein man hat bemerkt, daß das Vitriolöl darin eine alaunhafte Natur annimmt und sie wieder aufgegeben. Die gläsernen müssen von der härtesten Masse und guter Schmelzung sein.

2. Struve's Angaben. *)

»Da ich mich seit langer Zeit mit der Bereitung des Vitriolöls aus Schwefel beschäftigt habe, so will ich dem Leser zwei Methoden bekannt machen, die ich ausgedacht und mit Vortheil angewendet habe.«

»Der Schwefel soll zersetzt werden, um seine Säure zu bekommen. Zu dem Ende müssen zwei Absichten erfüllt werden: zuerst einen Luftzug zu haben, der das Brennen unterhält; dann eine Säure zu erhalten, welcher der schweflige Geruch benommen ist, den ihr das brennbare Wesen giebt.«

»Hahnemann bemerkt hierzu, daß bloß beim Verbrennen dem Schwefel durch die in der Atmosphäre, oder nach Verschließung der Gefäße, durch die aus Salpeter entwickelte reine Luft der Theil Brennbares entzogen werden kann, der ihn vorher zum festen Körper machte. Entzog ihm bloß die dephlogistisirte Luft der Atmosphäre etwas vom Brennbaren, so wird er in eine Luft, einen Schwaden verwandelt, der in Wasser aufgelöst, Schwefelgeist giebt, ein Mittelding zwischen Schwefel und Vitriolsäure; zu ersterem hat er zu wenig und zu letzterem zu viel Brennbares. Letzteres kann ihm nur in sehr geringem Maße von der Luft entzogen werden, aber Kälte und Hitze müssen von diesem Geiste entfernt bleiben. Seine Flüchtigkeit läßt nicht zu, ihn durch Abdampfen und Hitze zu verstärken.«

»Nur ein Mittel ist unter allen Dingen der Welt bekannt, das ihm das seiner Verstärkung so widrige Brennbare völlig entziehen kann, indem es sich lieber damit verbindet und leichter damit wegdampft, die freie und reine Vitriolsäure aber zurückläßt. Dieses ist die Salpetersäure, sie werde nun beim Verbrennen des Schwefels aus dem Salpeter selbst durch Verpuffen an den Schwefelgeist gebracht; oder man läßt Salpeterdämpfe unter die das Schwefelgas aufnehmenden Wasserdämpfe gehen; oder man befreit bloß den über Feuer abzudampfenden Schwefelgeist durch hinzugegossene Salpetersäure seines übrigen Brennbaren.«

---

*) In Bezug auf die hier und im vorigen Abschnitte vorkommenden verschiedenen, jetzt fast unverständlichen Angaben, muß man sich in die Zeiten des Phlogistons zurück versetzen.

»Diesen doppelten Zweck zu erreichen, nehme ich eine Reihe Ballons von Steinzeug, die Gemeinschaft unter einander haben. Sie sind alle halb mit Wasser angefüllt, den ersten ausgenommen, der auf einem Windofen ruht, während die übrigen auf kleinen Oefen ruhen, welche Feuer genug haben, um das Wasser zu verdampfen. In den Ofen, der den ersten Ballon hält, mache ich ein Feuer, das im Stande ist, denselben zum Glühen zu bringen. Dann thue ich vermittelst einer 2 Zoll weiten Oeffnung unaufhörlich Schwefel hinein. Man sieht wohl, daß diese Materie sich augenblicklich entzündet und mit einer unglaublichen Geschwindigkeit verbrennt. Da die im Ballon enthaltene Luft sehr verdünnt wird, so dringt die atmosphärische Luft durch die Oeffnung ein und treibt mit großer Gewalt die sauren Dämpfe in die folgenden, mit Wasser versehenen Ballons. Hier verdichten sie sich in den Dämpfen dieses Wassers und die Luft geht endlich, von Säure entblößt, zu der Oeffnung des letzten Ballons hinaus, der nur ein Drittel so groß als der erste ist. Die in Folge der durch Erwärmung bewirkten Luftverdünnung in den Ballons durch die Oeffnung des ersteren eindringende atmosphärische Luft durchzieht die sämmtlichen Ballons und entweicht durch die Oeffnung des letzten.«

»Bei oft wiederholten Versuchen mit einem Apparat von sieben Ballons trat die Luft aus dem letzten so rein heraus, daß Niemand den Geruch des Schwefels empfand.«

»Man gewinnt auf diese Weise einen mit Wasser stark verdünnten Vitriolgeist, den man, um ihn zu verstärken, abdampft, und dabei einige Tropfen Salpetergeist zusetzt, um den wenigen Schwefelgeruch hinwegzunehmen. Diese Abdampfung kann in bleiernen Gefäßen geschehen, doch ziehe ich solche aus Steinzeug vor.«

»Herr Erschaquet, der diesen Proceß wiederholte, hat statt des Wassers zum Vorschlagen in den Ballons etwas Salpetersäure genommen und ist durch dieses wohl ausgedachte Mittel dahin gekommen, sogleich ein concentrirtes und von allem Schwefelgeruche freies Schwefelöl zu bekommen.«

»Die andere Art Vitriolsäure zu machen, erfordert nur zwei Gefäße, eins, worin Wasser befindlich ist, durch

welches die sauren Dämpfe streichen müssen, um sich abzusetzen, und das zweite damit verbundene dient zur Verbrennung des Schwefels. Man bringt den Schwefel durch eine Seitenöffnung ein. Die durch letztere eingedrungene Luft geht durch das zweite Gefäß vermittelst einer angebrachten Pumpe wieder heraus, welche sie nöthigt, durch das Wasser hindurchzugehen, um sich ihrer sauren Dämpfe zu entladen und unterhält hierdurch den Luftzug.«

»Schwefel vermittelst Salpetersäure in Schwefelsäure zu verwandeln, war schon den ältern Chemisten bekannt. Winke dazu findet man im Paracelsus, und eine ausführliche Vorschrift zu diesem Verfahren in einem wenig bekannten Werke des vorletzten Jahrhunderts: „Pratique de Chimie divisée en quatre parties par *S. Matte la Faveur etc.* Par *Dan. Peck*, Imprimeur ordinaire du Roi 1671 p. 216.« In neueren Zeiten benutzte man dieses Verfahren, um das Verhältniß der Bestandtheile der Schwefelsäure zu bestimmen. So fand Klapproth, daß 10½ Drachme Schwefel durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure 39 Drachmen concentrirte Schwefelsäure gaben.«

3. Klapproths Beschreibung der Schwefelsäurefabrikation.

Derselbe giebt in seinem chemischen Wörterbuche folgende Mittheilungen:

Schon Basilius Valentinus und Angelus Sala hatten sich überzeugt, daß beim Verbrennen des Schwefels in einem begrenzten Raume eine Säure erhalten werde. Ehemals verfertigte man in den Apotheken den sogenannten Spiritum sulphuris per campanam so, daß man Schwefel unter einer großen, inwendig mit Wasser befeuchteten Glasglocke verbrannte, die auf einer Unterlage, welche der äußeren Luft den Zutritt gestattete, über einer Schüssel stand, in welcher sich die gebildete wässerige Säure sammelte. Durch dieses Verfahren konnten jedoch immer nur geringe Mengen erhalten werden, indem der Schwefel, wenn er in verschlossenen Gefäßen verbrannt wird, wegen Mangel des zu seinem Verbrennen erforderlichen Sauerstoffs bald erlischt, worauf die Säureerzeugung beendigt ist; wird hingegen das Verbrennen in offenen Gefäßen, in welchen die Luft freien Zutritt hat, vorgenom-

men, so wird eine bedeutende Menge Säure im dunstförmigen Zustande entweichen.

Um das Verbrennen des Schwefels in einem verschlossenen Raume längere Zeit zu unterhalten, hat man demselben einen Theil Salpeter beigemischt. Es ist nicht bekannt, von wem diese Verbesserung herrührt; von Einigen wird sie dem englischen Dr. Ward, von Anderen dem berühmten Erfinder des Thermometers, Cornelius Drebbel zugeschrieben.

Anfänglich nahm man das Verbrennen des mit Salpeter gemengten Schwefels in großen gläsernen Ballons vor, von denen jeder, um das Ausgießen der Säure zu erleichtern, mit horizontaler Richtung des Halses auf einem Gestelle lag, und in einem Gewinde beweglich war, damit er aufgehoben werden konnte. In jedem Ballon befanden sich einige Pfunde Wasser und der durch eine Oeffnung des Gestelles etwas tiefer liegende Bauch desselben wurde durch ein Sandbad, auf dem er lag, erwärmt, um das Wasser in Dämpfe zu verwandeln, wodurch die Absorption des schwefligsauren Gases mehr befördert wurde. Das Gemenge aus Salpeter und Schwefel wurde auf einem irdenen Löffel entzündet, den man brennend in den Ballon hineinschob, so daß der Stöpfel, in welchen der Stiel des Löffels sich endigte, zugleich die Oeffnung des Ballons verschloß.

Wegen der Kostbarkeit und Zerbrechlichkeit der gläsernen Geräthschaften vertauschte man sie in der Folge mit bleiernen, und da überhaupt kleine Räume der Verdichtung der sauren Dämpfe und der Arbeit im Großen nicht förderlich waren, so hat man diese Einrichtung ganz aufgegeben.

Jetzt verrichtet man das Verbrennen des mit Salpeter gemengten Schwefels in großen Kammern, die mit Bleiplatten oder Glastafeln ausgelegt sind. Gewöhnlich giebt man ihnen die Gestalt eines länglichen Vierecks und bedeckt sie mit einem nach beiden Seiten geneigten Dache. Die Größe derselben richtet sich nach dem Zwecke des Arbeiters; Chaptal fand die, welche 20 bis 25 Fuß lang und breit und 15 Fuß hoch waren, am vortheilhaftesten.

Um etwa entstandene Oeffnungen stets sogleich verschließen zu können, müssen die Behältnisse so angelegt

sein, daß man oben, unten und von allen Seiten frei dazu gelangen kann. Die Bleiplatten werden mit Klammern aus Blei an das Holzwerk, aus welchem man die Kammern erbaut hat, befestigt. Auch die Glasplatten befestigt man sowohl unter einander, als auch an dem Holzwerk mit Blei. Da die Bekleidung mit Blei beträchtliche Kosten verursacht, so hat man versucht glasirte Ziegeln, Gypsbelegung, die man noch mit einer Mischung aus Terpentin, Harz und gelbem Wachs überzogen hat, an ihre Stelle zu setzen; die Belegung mit Blei- und Glasplatten scheint jedoch die vorzüglichere zu sein.

Die Menge des Salpeters, welche dem Schwefel zugesetzt wird, ist in verschiedenen Fabriken verschieden. Man scheint jedoch, wenn man die verschiedenen Angaben hierüber vergleicht, auf folgende zwei Grenzen: $\frac{1}{9}$ und $\frac{1}{6}$ vom Gewicht des Schwefels zu kommen. Eine zu geringe und eine zu große Menge Salpeter sind beide nachtheilig. Im ersten Falle wird das Verbrennen des Schwefels nicht genugsam unterhalten; im letztern Falle wird durch die lebhafte Hitze ein Theil des Schwefels als solcher verflüchtigt, auch bildet das schweflichtsaure Kali, welches entsteht, eine Rinde auf dem Schwefel, wodurch das Brennen desselben verhindert wird; ferner bindet das Kali zu viel Säure.

Chaptal fand am zweckmäßigsten, wenn $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{7}$ Salpeter vom Gewicht des Schwefels genommen wurde.

Die Vorrichtungen, den Schwefel zu verbrennen, bieten gleichfalls manche Abweichungen dar. In einigen Fabriken befindet sich das Gefäß, welches das Gemisch aus Schwefel und Salpeter enthält, auf einem kleinen Wagen. Man zündet es außerhalb der Kammer an und schiebt es dann in diese hinein. An andern Orten ist in der Bleikammer ein Herd angebracht, auf welchem jenes Gemenge verbrannt wird.

Vorzüglicher als diese beiden Verfahrungsarten ist nach Chaptal folgende. Das Gemenge wird in einem besondern, außerhalb des Zimmers befindlichen und durch einen Dampffang damit in Verbindung stehenden Ofen verbrannt. Die Construction des Ofens erfordert übrigens viel Sorgfalt, indem er nicht nur äußerst leicht zerstört

wird, sondern auch einen sehr verschiedenen Erfolg hervorbringt, je nachdem er mehr oder weniger stark zieht.

Chaptal machte die Bemerkung, daß von dem nämlichen Gemenge aus Schwefel und Salpeter Schwefelblumen oder flüssiger Schwefel, oder schweflichte Säure, oder Schwefelsäure erhalten werden konnten, je nachdem der Ofen zog.

Damit die dampfförmige Säure um so leichter verdichtet werde, bedeckt man in einigen Fabriken den Boden der Bleikammer mit einer Lage Wasser, oder man befeuchtet die Wände von Zeit zu Zeit mittelst einer Pumpe, oder was besser ist, man läßt Wasserdampf in dieselbe eintreten, der in einem außerhalb der Kammer befindlichen Dampfkessel erzeugt wird.

So lange das Verbrennen in Thätigkeit ist, suchen die Dämpfe durch jeden ihnen sich darbietenden Weg zu entweichen; so wie sie sich aber verdichten, dringt die äußere Luft in das Behältniß, und es ist sogar vortheilhaft, kleine Oeffnungen anzubringen, die man bequem öffnen kann, um den Eintritt der atmosphärischen Luft zu erleichtern.

Die Säure sammelt sich am Boden der Kammer und findet einen daselbst angebrachten Abfluß; sie muß, da sie eine beträchtliche Menge Wasser enthält, concentrirt werden. Dieses verrichtet man, indem man das Sauerwasser in gläsernen, bis an den Hals in Sand eingegrabenen Retorten der Destillation so lange unterwirft, bis aus den Hälsen derselben weiße Dämpfe dringen. Durch diese Operation geht sowohl das Wasser als die Salpetersäure in die Vorlage über, die Schwefelsäure dagegen bleibt im concentrirten Zustande in der Retorte zurück.

Chaptal fand es am vortheilhaftesten, das Sauerwasser nicht eher aus der Kammer abzulassen, als bis es nach Beaumé's Areometer 40 bis 50° hält, oder ein specifisches Gewicht von 1,339 bis 1,462 anzeigt; dann dasselbe in bleiernen Kesseln bis auf 60° B., gleich 1,670 spec. Gewicht zu verdunsten, und dann das Abdampfen in gläsernen Retorten, die in einen Galeerenofen gestellt werden, zu vollenden. Die Säure muß auf 66° B., gleich 1,670 spec. Gewicht gebracht werden und ungefärbt wie Wasser sein. Ist sie nicht bis zu diesem Grade concentrirt, so hält sie nach Chaptal noch etwas Salpetersäure zu-

rück und kann dann nicht zum Auflösen des Indigos gebraucht werden, indem die Auflösung davon eine grüne Farbe erhält. Werden alle Operationen mit Einsicht geleitet, so erhält man ungefähr das Doppelte des Gewichts des angewandten Schwefels an concentrirter Säure.

4. Payen's Beschreibung der Schwefelsäurefabrikation in Frankreich.

Derselbe erzählt im Dictionnaire technologique, T. 1. p. 125, daß man durch Verbrennung des Schwefels mit Salpeter vor ungefähr 40 Jahren in Frankreich die Schwefelsäure fabricirt habe, jetzt hingegen zum alten Verfahren zurückgekehrt sei, den Schwefel für sich allein zu verbrennen. Das Verfahren, den Schwefel mit Salpeter zu verbrennen, bestand darin, daß man in eine Bleikammer von 5 bis 10,000 Kubikfuß ein eisernes Rädergestell brachte, welches mehrere mit einer angezündeten Mischung von Schwefel und Salpeter gefüllte eiserne Schalen trug. Letzterer wurde in dem Verhältnisse von 12, 15, ja selbst 20 pCt. zugesetzt. War die Verbrennung vollendet und hatte sich die Säure gehörig in dem Wasser, welches den Boden bedeckte, verdichtet, so öffnete man die Thür, durch welche das Rädergestell eingebracht worden war, zog letzteres zurück, räumte den Rückstand aus den Schalen, füllte sie mit einer frischen Mischung und begann die Operation von Neuem.

Statt den Boden der Kammer mit Wasser zu bedecken, fand man es in einigen Fabriken vortheilhafter, von Zeit zu Zeit mittelst einer Pumpe, an der Mündung mit einem brausenförmigen Ansatzstücke versehen, die Wände der Kammer zu bespritzen.

Die in der Kammer gewonnene Säure hatte nach Beaumé's Aräometer 40 oder 50° und wurde in bleiernen Kesseln bis auf 60° abgeraucht, dann in Glaskolben, von denen 20 bis 40 Stück in doppelter Reihe im Digestorium eines Galeerenofens standen, bis zu 66° B. concentrirt. Dieses Verfahren, von einigen Fabrikanten auf verschiedene Weise modificirt, gab 150 bis 200 Theile Schwefelsäure von 66° B. oder 1,845 spec. Schwere aus 100 Pfund verbranntem Schwefel. Sehr oft trat aber der Fall ein, daß die ganze Operation fehlschlug. Der Rückstand wurde anfangs weggeworfen, obgleich er fast

noch $\frac{1}{3}$ der ganzen Schwefelmasse enthielt und dabei viel schwefelsaures Kali. Nach der Zeit aber wurde er auf Alaun benutzt.

Später brachte man den Schwefel nicht mehr auf einem Wagen in die Kammer, sondern legte unter derselben einen feststehenden Ofen an. Die Schale, in welcher man den Schwefel verbrannte, wurde auf diesem Ofen erhitzt und eine Mischung von 100 Theilen Schwefel auf 10 oder 12 Theile Salpeter von Zeit zu Zeit mittelst einer kleinen Thür, die für diesen Zweck angebracht war, eingeschoben. Eine Oeffnung, 2 Zoll über dem Niveau des Schwefels, gewährt der Luft beständigen Zutritt, und ein Schlot am anderen Ende der Kammer bewirkt einen Zug, durch welchen die unverdichteten Gase weggeführt werden. Besonders bei feuchtem Wetter schlugen sie sich in der Umgebung der Kammer nieder und zerstörten in einem beträchtlichen Umkreise alle Vegetation. Es blieb immer eine Quantität Säure in der Kammer zurück und wenn sich deren mehr gebildet hatte, zapfte man eine verhältnißmäßige Quantität ab, welche in gläsernen Gefäßen concentrirt wurde.

Dieses Verfahren, die Säure zu concentriren, wird noch immer allgemein angewendet, außer daß man sich, statt mehrerer Glasretorten, eines einzigen Kolbens aus Platin bedient. Man erhält auf diese Weise aus 100 Pfund Schwefel 200 bis 260 Pfund Säure von 1,845 spec. Gewicht.

Folgendes Verfahren wird von einigen Fabrikanten angewendet, und soll von 100 Pfund Schwefel beständig 300 Pfund Säure von 1,845 specifischer Schwere geben. Der Berechnung nach müßte man 312,50 bekommen, denn 100 Schwefel + 150 Sauerstoff + 62,50 Wasser = 312,50, aber im Großen dürfte kaum eine größere Annäherung möglich sein.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß bei dieser Methode 50 Fuß Länge, 27 Fuß Breite und 15 Fuß Höhe die vortheilhaftesten Dimensionen für die Kammern sind, und daß der Erfolg der Fabrikation am meisten gesichert ist, wenn die Kammer nach diesem Maßstabe oder wenigstens nach einem genauen Verhältnisse desselben eingerichtet ist; sie enthält dann 20,000 Cubikfuß. Die innere Einrichtung

ist fast übereinstimmend mit derjenigen, welche nachher beschrieben werden wird. Unter derselben ist ein Ofen angebracht mit einer Platte, welche von unten geheizt wird, eine concave Form hat und zum Verbrennen des Schwefels dient. An der anderen oberen, dem Ofen entgegengesetzten Seite der Kammer sind zwei Lüftungsklappen von 18 Quadratzoll Größe und über jeder ein hölzerner Schlot angebracht, von solcher Höhe, daß ein starker Zug entsteht. Die geringste Höhe der Schlöte muß wenigstens 15 Fuß betragen.

Soll die Arbeit beginnen, so werden Thür und Klappen verschlossen, der Boden der Kammer mit verdünnter Schwefelsäure von 10 oder 15° B. bedeckt, das Feuer unter der Platte angezündet, und wenn dieselbe so heiß geworden ist, daß eine Handvoll Schwefel, den man auf dieselbe bringt, sich augenblicklich entzündet, so wird sie mit 50 Kilogramm, ungefähr 150 Pfund, Schwefel geladen. Zu gleicher Zeit wird eine Retorte, welche $9\frac{3}{4}$ Pfund Salpetersäure und 1 Pfund 4 Unzen Melasse enthält, in Trieb gesetzt. Das sich entbindende Salpetergas wird durch eine Röhre 2 Fuß über dem brennenden Schwefel in die Kammer geleitet und diese Operation unterhalten, bis alles Gas entbunden ist. Der Rückstand in der Retorte wird auf Oxalsäure benutzt, wodurch man das Salpetergas als secundäres Produkt ohne alle Unkosten erhält.

Ungefähr zwei Stunden nachdem die Verbrennung des Schwefels begonnen hat, öffnet man den Hahn eines Dampfkessels, dessen Rohr in die Mitte der Kammer dringt. Letzteres hat 1 Zoll Durchmesser und verjüngt sich an der Mündung bis auf $\frac{1}{2}$ Zoll, damit der Dampf mit einem starken Druck ausströme, und zwar so lange, bis diejenige Menge von Dämpfen in die Kammer getreten ist, welche die Absorption der Säure erfordert. Auf jede Operation rechnet man den Dampf von 14 Gallonen Wasser. Nachdem die Dämpfe einige Minuten lang in die Kammer eingeströmt sind, wird im Inneren derselben eine Verdichtung bemerkbar, worauf man ein an dem Verbrennungscylinder befindliches Auge öffnet, damit atmosphärische Luft einströmen könne. Die Verbrennung des Schwefels und die Entbindung des Salpetergases sind wenigstens schon eine halbe Stunde lang vorüber, ehe die Speisung der Kam-

mer mit Wasserdampf vollendet ist. Hat aber die Kammer die nöthige Menge des letztern erhalten, so läßt man denselben bei verschlossenen Thüren sich verdichten und erst alsdann wird die Thür des Heizcylinders und der beiden Klappen geöffnet, um die innere Atmosphäre so vollständig wie möglich zu erneuern, und eine folgende Operation zu beginnen.

In vier und zwanzig Stunden kann man vier solcher Verbrennungen vornehmen; weit besser ist es aber, man beschränkt sich auf drei, ja nur auf zwei, wenn man eine größere Quantität Säure erhalten und bei weniger Aufsicht geringerer Gefahr ausgesetzt sein will. Die Bleiwände der Kammer werden nicht so häufig ausgedehnt und folglich nicht sobald schadhaft. Der Boden der Kammer muß immer mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt sein. An dem einen Ende der Kammer hat diese Schicht an 9 Zoll Tiefe und an dem anderen nur 1½ Zoll, da der Boden der Kammer gegen den Horizont geneigt ist. Man darf deßhalb täglich nur so viel Säure abziehen, daß dieses Normalquantum übrig bleibt. Die Säure kann in der Kammer bis auf 50° und noch höher gebracht werden, aber dann absorbirt sie einen Theil salpetriger Säure, der durch Kochen nicht gut auszutreiben ist. Diese Nachtheile bringen mehr Schaden, als die ersparten Abrauchungskosten betragen.

Die nach diesem Verfahren gewonnene Schwefelsäure enthält fast gar keinen schwefelsauren Kalk, weil alles nöthige Wasser in Gestalt von Dämpfen in die Kammer gelangt und folglich destillirt ist. Sie löst den Indigo auf, ohne seiner schönen blauen Farbe zu schaden.

Muß man die ganze Säure vom Boden der Kammer abziehen, weil Reparaturen zu machen sind oder irgend ein anderer Grund dieses verlangt, so darf man nicht vergessen, den Boden wieder mit schwacher Säure von 10 bis 12° B. zu bedecken, ehe man zu einer neuen Operation schreitet. Einige Fabrikanten haben diese Vorsichtsmaßregel vernachlässigt und den Boden der Kammer mit reinem Wasser, oder mit gar keiner Flüssigkeit bedeckt, aber auch dafür kein Produkt erhalten. Wärme und Wasser sind zur Bildung der Säure wesentliche Bedingungen.

Man hat die Bemerkung gemacht, daß wenn binnen vier und zwanzig Stunden vier Verbrennungen vorgenom-

men wurden, bei trockner Witterung, besonders wenn Kälte eintrat, die Säure sich nicht verdichtete. Da man die Ursache dieser Erscheinung nicht kannte, so schrieb man sie einem Fehler der Kammer zu und bediente sich des Ausdrucks, die Kammer ist krank. Es gab kein anderes Mittel als die Fabrikation eine Zeit lang einzustellen. Jetzt hingegen kennt man nicht nur die Veranlassung dieser Erscheinung, sondern auch das geeignete Hülfsmittel. Man spritzt nämlich so viel Dampf ein, daß die inneren Wandungen nicht nur befeuchtet, sondern auch erwärmt werden.

Die in der Bleikammer gewonnene Schwefelsäure wird zuerst in flachen bleiernen Pfannen von etwa 1 Fuß Tiefe bis zu 50° B. concentrirt, alsdann in einem Platinkolben mit einem Mohrenkopfe von demselben Metall und einem bleiernen Vorstoße destillirt. Das übergehende Wasser bringt etwas Säure mit und kann deßhalb vortheilhaft wieder in die Kammer gebracht werden. Hat die Säure 66° B. erreicht, so hebt man sie aus dem Kolben gleich in die Ballons, in welchen sie zum Verkaufe gebracht wird, und verschließt dieselben luftdicht mit steingutenen Stöpfeln, welche man mit einem Gemisch aus Harz, Wachs und Terpentin verkittet und dann mit Leinwand umbindet.

Zum Ausheben der Säure dient der von Breant erfundene Heber aus Platina, mit welchem man die Säure vier Mal geschwinder als mit dem gewöhnlichen Heber in die Ballons überziehen kann. Er ist mit einem kupfernen Rohre umgeben, in welchem ein Strom kaltes Wasser die Säure abkühlt, damit die Ballons nicht zerspringen. Die Beschreibung desselben findet sich in dem folgenden Abschnitte.

III. Gegenwärtiges Verfahren der Schwefelsäurefabrikation.

Man hat gegenwärtig zwei Hauptmethoden der Schwefelsäurefabrikation und nennt solche die intermittirende und continuirliche, welche beide ihre Vollkommenheiten und Mängel haben.

Die intermittirende Methode ist die ältere und besteht darin, daß man ein dem Cubikinhalte der Kammer angemessenes Quantum Schwefel verbrennt, gleichzeitig die erforderliche Menge salpetrige Säure und hierauf Wasserdampf einströmen läßt, wobei Parkes auf 300 Cubikfuß

Inhalt der Kammer 1 Pfund mit Salpeter vermischten Schwefel rechnete, wenn der darin enthaltene Sauerstoff zur Oxydation der schwefligen Säure ausreichen und von letzterer nichts verloren gehen sollte. Nachdem die Säure gebildet und von Wasserdampf absorbirt und letzterer condensirt ist, öffnet man die über der Schwefelpfanne befindliche Thür, welche auch zum Eintragen des Schwefels dient, so wie das an der gegenüberliegenden Seite der Kammer befindliche Ventil. Es strömt hierbei die atmosphärische Luft hindurch, nimmt die zurückgebliebenen Gase mit fort, worauf man beide Oeffnungen schließt, und die Operation aufs Neue beginnt.

Das continuirliche oder ununterbrochene Verfahren unterscheidet sich von ersterem dadurch, daß der Proceß durch Lüften der Kammer nicht unterbrochen wird, sondern unausgesetzt fortgeht, indem durch die Oeffnung über der Schwefelpfanne und die am entgegengesetzten Ende der Kammer befindliche Esse, die hierbei stets geöffnet bleibt, ein fortwährender Zufluß atmosphärischer Luft stattfindet, wodurch das von Zersetzung der Luft zurückgebliebene Stickgas nebst Stickstoffoxydgas entweichen und frischer Sauerstoff durch die Luft zugeführt wird. Das Verbrennen des Schwefels und die Entwickelung salpetriger Säure findet dabei natürlich ebenfalls keine Unterbrechung.

Bei der intermittirenden Methode ist einem Verluste an Stoffen insofern vorgebeugt, als man die Kammer erst lüftet, wenn die Säurebildung vollendet ist; nur der schon oben gerügte unvermeidliche Verlust an salpetriger Säure findet bei ihr ebenfalls statt; ferner gewinnt man bei ihr eine stärkere Säure, und erspart an Brennmaterial, weil man sie nicht so lange abzudampfen braucht.

Bei der continuirlichen geht die Arbeit gleichmäßiger und bequemer von statten, in Folge dessen, wegen der sich stets gleich bleibenden Temperatur auch die Kammern weniger leiden; auch ist es klar, daß man in einer Kammer von gleicher Größe durch die continuirliche Methode eine größere Menge Säure produciren kann, weil die Zeit zur Erneuerung der Luft hinwegfällt. Dagegen ist es einleuchtend, daß in Folge des dabei fortwährend stattfindenden Durchzuges der Luft durch die Kammer ein Theil schweflige Säure, auch salpetrige Säure entweichen und hier-

durch ein nicht unbeträchtlicher Verlust bedingt werden muß; ferner bedarf man zur Bildung der Säure einer größeren Menge Wasserdampf und gewinnt demnach eine verdünntere, mehr Abdampfkosten bedingende Säure.

Es läßt sich jedoch der bei dem continuirlichen Verfahren stattfindende größte Mangel, nämlich der Verlust an schwefliger Säure vermeiden, wenn man die aus der ersten Kammer entweichenden Gase noch durch mehrere Kammern streichen läßt, in welcher Einrichtung eine der wesentlichsten Verbesserungen dieser Fabrikation in der neuesten Zeit begründet ist. In Folge dessen wird das continuirliche Verfahren auch jetzt nur mit mehreren Kammern betrieben, da es beim Betriebe in einer Kammer gegen das intermittirende in entschiedenem Nachtheile sich befindet.

Bei der Einrichtung dieser Kammern bringt man den Ofen mit der Schwefelpfanne meistens nur neben den Kammern an, welches bei der Anlage große Bequemlichkeiten darbietet, wie auf der Hand liegt. In diesem Falle ist die Pfanne mit einem Mantel umgeben, welcher seitlich umgebogen ist, und oben in die Kammer einmündet. Es ist die Einrichtung nach diesem Systeme, weil mehrere Kammern erforderlich sind, zwar kostspielig, jedoch ist sie in vielen großen Fabriken Englands eingeführt. Der Hauptzweck hierbei ist, dem Entweichen des schwefligsauren Gases durch ein längeres Verweilen in einem geschlossenen Raume vorzubeugen, so daß es vollständig condensirt wird.

Einfacher und weniger kostspielig, wenn auch nicht so vollständig würde man denselben Zweck erreichen, wenn man die Kammer durch bleierne Zwischenwände in mehrere Abtheilungen trennte, und den Luftzug zwänge, durch diese seinen Weg zu nehmen (Ure Dict.). Nachdem in der ersten Abtheilung der Hauptniederschlag erfolgt ist, begiebt sich der Luftstrom durch eine 1 Fuß im Quadrat haltende Oeffnung an der unteren Seite der ersten Zwischenwand in die zweite Abtheilung, von dieser durch eine ähnliche Oeffnung der zweiten Scheidewand, die sich aber am oberen Ende befindet, in die dritte Abtheilung, und so abwechselnd in auf- und absteigender Bewegung durch sämmtliche Abtheilungen, um aus der letztern durch die stets geöffnet bleibende Esse zu entweichen. Hierbei ist es zweckmäßig, nicht nur in die erste, sondern auch in die folgenden

Abtheilungen Wasserdämpfe einströmen zu lassen, was jedoch bei der letzten nicht nöthig ist.

Eine Bleikammer ist nach ihrer äußeren Ansicht in Fig. 5. Taf. IV., ihrer inneren Einrichtung nach auf Taf. II. in Fig. 1. abgebildet. Sie hat eine parallelepipedische Gestalt und ist in einem Balkengerüste, in welchem die Bleiplatten, die sich allein nicht würden tragen können, befestigt sind, angebracht.

Die Dimensionen der Kammern sind verschieden, doch soll die Erfahrung sich besonders zu Gunsten einer Länge von 50 Fuß, einer Breite von 27 Fuß und einer Höhe von 15 Fuß entschieden haben; doch findet man in manchen Fabriken weit größere Kammern und kann auch bei dem continuirlichen Verfahren, vorzüglich dann, wenn man sich dabei nur einer Kammer bedient, die Länge derselben nicht leicht zu groß genommen werden.

Bei einer Kammer von der eben bezeichneten Größe hat der von dem Ofen zu ihr führende Mantel 8 Fuß Durchmesser und etwa 6 Fuß Höhe; die Schwefelpfanne 3 Fuß 4 Zoll Durchmesser und 3 bis 4 Zoll Tiefe. Die zum Eintragen des Schwefels dienende Thür hat 2 Fuß Höhe und 18 Zoll Breite.

Die Verbindung der Bleitafeln muß entweder durch genaues Zusammenfalzen, oder durch Zusammenlöthen bewirkt werden, wobei man sich jedoch nicht des Schnelloths bedienen darf, da dieses seines Zinngehaltes wegen von der Schwefelsäure angegriffen wird; man muß vielmehr reines Blei nehmen, oder die Platten durch ein Knallglasgebläse direct zusammenschmelzen.

Der Boden der Kammer a a bildet einen ganz für sich bestehenden Theil, ist nach einer Seite zu ein wenig gegen den Horizont geneigt und mit einem niedrigen aufstehenden Rande versehen. Die Seitenwände reichen (hängend) innerhalb dieses Randes bis nahe auf den Boden herab, so daß die in der Kammer befindliche niedrige Schicht verdünnter Schwefelsäure die nöthige Dichtung bewirkt.

An dem einen Ende der Kammer reicht ein weiter bleierner Mantel b b bis zum Ofen herab. Dieser Mantel ist an der unteren Seite, wo er auf dem Mauerwerk des Ofens aufsteht, nach innen umgebogen und bildet so

eine kreisförmige Rinne c c, die man mit Säure füllt, um das Blei des Mantels vor der Hitze des Ofens zu schützen. Ueber dem Feuerraume des Ofens befindet sich die eiserne Pfanne o, in welcher der Schwefel im Brennen erhalten wird, und in welche man die zur Aufnahme des Gemisches von Schwefelsäure und Salpeter bestimmte eiserne Schüssel d auf einen Dreifuß stellt.

An der dem Ofen entgegengesetzten Seite der Bleikammer sind in der oberen Decke zwei mit Wasserventilen zu verschließende weite Oeffnungen, über welchen sich etwa 12 Fuß hohe, aus Brettern gebildete Essen erheben. Die Einrichtung eines solchen Wasserventils ist in Fig. 4. Taf. II. dargestellt. a a ist der von der Bleikammer ausgehende kurze Ansatz, von einer mit Wasser gefüllten Rinne umgeben, in welcher sich der an der Klappe b befindliche abwärts gekehrte Rand einsenkt. Zum Oeffnen der Klappe, die sich bei d um ein Gewinde dreht, dient eine über die Rolle c gehende Kette e e. Ein kleiner Dampfkessel f dient zur Erzeugung des Wasserdampfes, und kann dessen Dampfrohr durch einen Hahn beliebig geöffnet und geschlossen werden.

Die Arbeiten bei der Schwefelsäurebereitung nun beginnen mit dem Heizen der Platte, welches so weit geschieht, bis eine versuchsweise darauf geworfene geringe Menge Schwefel sich sogleich entzündet, worauf man alsbald 100 Pfd. Schwefel einträgt und die mit 8 Pfd. Salpeter und 7 Pfund concentrirter Schwefelsäure gefüllte Schale auf den Dreifuß darüber stellt. Nach Verlauf von 2 Stunden ist der Schwefel gewöhnlich verbrannt, worauf man nun den Dampfhahn öffnet und stark gespannten Wasserdampf einströmen läßt. Die Menge des zu einer Operation nöthigen Wasserdampfs kann zu 100 Pfund veranschlagt werden, und läßt sich nach dem Sinken des Niveaus in dem Dampfkessel leicht reguliren.

Bald nachdem dieses Einströmen begonnen hat, beginnt der Proceß der Schwefelsäurebildung, wobei in Folge der Absorption des atmosphärischen Sauerstoffs eine Volumverminderung eintritt. Man öffnet nun ein kleines, etwa 1 Zoll im Quadrat haltendes Loch in der zur Schwefelpfanne führenden Thür, durch welche die zur Herstellung des Gleichgewichts nöthige Luft freien Zutritt findet. Nach-

dem das Dampfrohr geschlossen worden, überläßt man die Kammer sich selbst, um den Gasen Zeit zu lassen, ihre Wechselwirkung zu vollenden, worauf man die Kammer lüftet, um, nachdem sie sich mit frischer Luft gefüllt hat, eine neue Operation zu beginnen.

Man kann auf diese Art in 24 Stunden vier Verbrennungen vornehmen, erleidet aber dann einen kleinen Verlust an schwefliger Säure; denn da zum Verbrennen des Schwefels, wie schon erwähnt, etwa zwei Stunden und zum Lüften der Kammer mindestens eine Stunde verstreicht, so bleibt für die Wechselwirkung der Gasarten nur ein Zeitraum von drei Stunden, welcher zu seiner vollständigen Beendigung nicht hinreicht, weßhalb es besser ist, in 24 Stunden nur zwei Operationen vorzunehmen.

Auf dem Boden der Kammer darf nie Wasser allein sich befinden; man bedeckt denselben vielmehr mit einer schwachen Säure von 28 bis 32° B., welche nur wenig salpetrige Säure verschluckt, während reines Wasser oder eine sehr schwache Säure eine große Menge derselben aufnehmen, zersetzen und dadurch wirkungslos auf das schwefligsaure Gas machen würde, weßhalb man in solchen Fällen einen heftigen Geruch nach schwefliger Säure wahrnimmt und es dann nöthig ist, eine größere Menge salpetrigsaurer Dämpfe zu erzeugen.

Nach Ure wurde die nach den oben angegebenen Operationen auf dem Boden der Kammer sich ansammelnde Schwefelsäure, wenn ihr nur die angegebene Menge Wasserdampf zugeführt würde, ein spec. Gewicht von etwa 1,65 haben, bei dieser Stärke aber eine beträchtliche Menge salpetriger Säure zersetzen und Salpetersäure in sich aufnehmen, weßhalb es nach ihm rathsam ist, sie durch Zusatz von Wasser zu schwächen. Zu diesem Ende verdünnt man, nachdem nach beendigter Operation etwa 600 Pfd. Säure aus der Kammer abgelassen worden, die in ihr zurückbleibende Säure mit so vielem Wasser, daß sie ein spec. Gewicht von 1,57 zeigt. Bei diesem Verfahren fällt die nach beendigter Operation erhaltene Säure von etwa 1,38 spec. Gew., 40° B. aus, welches erfahrungsmäßig die günstigste Stärke ist. Es kann jedoch, wie oben erwähnt, wenn das Hinzusetzen von Wasser unterbleibt, gleich eine Säure von 1,65 erhalten werden.

Bei niedriger Temperatur bildet sich die mehrfach erwähnte krystallinische Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure und bedeckt bei lang anhaltender Kälte die Wände der Kammer mit einer $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll dicken Schicht, wenn keine Wasserdämpfe zugeleitet werden. Fallen die Krystalle in die am Boden befindliche Säure, so findet eine Zersetzung unter Aufbrausen statt, es braus't und wallt dann in der Kammer, als wenn die Flüssigkeit in Gährung wäre.

Enthält die schwache Säure eine hinlängliche Menge Salpetersäure, so kann sie die absorbirte schweflige Säure in Schwefelsäure umwandeln, nicht aber im umgekehrten Falle, wo man dann schweflige Säure in derselben findet.

Uebrigens sehe man nach, was die günstigste Stärke der Säure zum Abziehen anlangt, diejenigen Angaben, welche der Abschnitt über die Theorie der Schwefelsäurebildung enthält, indem zu starke Säure viel schweflige Säure, zu schwache zu viel Stickstoffoxyd aufsaugen soll.

Bei dem continuirlichen Verfahren geht die Schwefelerzeugung ohne Unterbrechung fort. Der Schwefel wird durch seine eigene Hitze fortwährend im Brennen unterhalten, so daß das Heizen der Pfanne nicht erforderlich ist. Die erzeugte Schwefelsäure fließt durch einen bleiernen Heber, der in den Rand der Bodenplatte eingesetzt ist, ununterbrochen ab, und wird dadurch stets auf gleicher Höhe in der Kammer erhalten.

Um einen ununterbrochenen Durchzug frischer Luft zu bereiten, bleibt die kleine Oeffnung über der Schwefelpfanne so wie die Esse stets unverschlossen, wobei durch letztere die unverdichteten Gasarten entweichen.

Nicht selten ereignet es sich bei der continuirlichen Bereitungsmethode, daß sich ein Theil des Schwefels unverbrannt als Schwefelblumen auf den Boden der Kammer niederschlagen. Dieser Umstand ereignet sich, wenn dem brennenden Schwefel nicht eine genügende Menge atmosphärischen Sauerstoffs zufließt, und würde einen großen Nachtheil bedingen, wenn man die solchergestalt mit Schwefelblumen vermischte dünne Säure direct abdampfen wollte. Es würden nämlich die Schwefelblumen zersetzend auf die Schwefelsäure wirken, solche zu schwefliger Säure reduciren, während sie selbst mit dem der Schwefelsäure entzo-

genen Sauerstoff ebenfalls schweflige Säure bilden, alle Schwefelsäure auf eine niedrige Oxydationsstufe zurückführen und somit einen zweifachen Verlust bedingen würden. Man vermeidet denselben einfach dadurch, daß man die solchergestalt mit Schwefelblumen verunreinigte Schwefelsäure durch Ruhe sich klären läßt, dann von dem Bodensatze hell abzieht und eindampft.

Die auf eine der vorhin beschriebenen Methoden, der continuirlichen oder intermittirenden Fabrikationsart dargestellte verdünnte Schwefelsäure von 1,38 specif. Gewicht muß nun durch Abdampfen concentrirt werden, wonach sie ungefähr die Hälfte ihres Gewichts concentrirte Schwefelsäure liefert. Diese Concentration geschieht in großen flachen bleiernen Pfannen von 8 bis 10 Zoll Tiefe, die aus starken Bleitafeln, von denen ein Quadratfuß 12 bis 14 Pfund wiegt, durch Aufbiegen der Ränder, also ganz ohne Löthung hergestellt werden und durch einen Rost von nahe an einander liegenden Eisenstäben unterstützt werden.

In Gegenden, wo das Brennmaterial wohlfeil ist, giebt man jeder Pfanne eine besondere Feuerung. Im entgegengesetzten Falle aber bringt man mehrere, gewöhnlich vier Pfannen, in treppenförmiger Aufeinanderfolge an, heizt nur die untere, in welcher sich die stärkste Säure befindet, und läßt die von hier entweichende Hitze nach einander auch die übrigen Pfannen heizen. Die rohe Säure kommt zuerst in die obere Pfanne, wird von dieser in die zweite, von hier in dritte und endlich in die vierte Pfanne herabgelassen, in welcher sie bis zu einer Stärke von etwa 1,6, oder höchstens 1,7 specifisches Gewicht abgedampft wird.

Weiter läßt sich die Concentration in Bleigefäßen ohne Gefahren für dieselben nicht treiben und es muß daher die letzte Abdampfung in Gefäßen vorgenommen werden, welche einer höheren Temperatur widerstehen. Wie aus den früheren Beschreibungen älterer Fabrikationsmethoden bereits bekannt ist, dienten hierzu in früheren Zeiten gläserne Retorten, welche in ziemlicher Anzahl in einen Galeerenofen eingestellt wurden. Gegenwärtig jedoch sind dieselben wegen ihres leichten Zerspringens nicht mehr im Gebrauch und in allen Fabriken von einigem Umfange durch Platingefäße verdrängt, welche, trotz ihrer großen

Kostbarkeit, eine bedeutende Kostenersparniß gewähren, indem man, wie leicht ersichtlich, bei Anwendung gläserner Retorten, im Falle des Zerspringens nicht allein den Verlust dieser, sondern auch den der darin enthaltenen Säure zu berechnen hat.

Diese Platinkessel erhalten gewöhnlich die Gestalt eines Cylinders von gleicher Höhe und Durchmesser, sind oft aber auch flacher, uud laufen oben in einen kurzen Hals aus, der wie eine Destillirblase mit einem Helm und bleiernen Schlangenrohr versehen ist. Die Größe dieser Platingefäße richtet sich natürlich nach dem Umfange des Betriebes, wobei übrigens zu berücksichtigen ist, daß ein großer Kessel im Verhältniß zu seinem Gewichte mehr Säure faßt als ein kleiner. Da diese Kessel der Kostenersparung wegen aus ziemlich dünnem Platin verfertigt werden müssen, und es gefährlich sein würde, sie direct über dem Feuerraum des Ofens einzumauern, so setzt man sie in einen aus Eisen gegossenen, gleichgestalteten Kessel ein. Die Anschaffungskosten dieser Platinkessel sind natürlich sehr bedeutend. Man hat sie von 500 bis zu 2000 Pfund Gehalt und bezahlt sie mit 10, bis 15,000 Thalern.

Auf Taf. V. ist in Fig. 1. ein Platinapparat zur Concentration der Schwefelsäure, wie er von dem Platinfabrikanten Couturier in Paris geliefert wird, abgebildet.

A Retorte von Platin, 200 bis 210 Litres haltend und 20 bis 21 Kilogramm wiegend, in welcher man mit Hülfe eines beschleunigten Ausgießers in 24 Stunden das Produkt der Verbrennung von 400 Kilogramm Schwefel concentriren kann. Dieses Gefäß besteht aus zwei Stücken, wodurch der obere Theil bei der Arbeit weniger leidet. Zugleich giebt die Verbindung beider Theile, welche durch übergreifende Ränder bewirkt wird, den Seitenwänden mehr Festigkeit.

B Helm aus Platin, mit knieförmig gebogenem Rohr, um dasselbe mit der Schlange zu verbinden. Das Gewicht desselben beträgt etwa 3,500 Grammen. Im obern Theile des Gefäßes sind vier Tubulaturen angebracht; die eine derselben dient zum Einsetzen des Platintrichters, durch welchen die Säure eingefüllt wird; die zweite zur Aufnahme des vertikalen Schenkels des Hebers; die übrigen

dienen, um den Gang der Operation beobachten zu können.

C Gewöhnlicher Heber von Platin, etwa 16 Fuß lang von der Biegung bis zum Hahn.

D Trichter, welche mit Stöpfern versehen sind, um den Heber zu füllen.

E Kupfernes Gefäß mit angeschraubten Reifen und Stopfbüchse.

F Theil des kupfernen Rohrs mit kupfernen Mündungen und doppelt durchbohrtem Hahn, um einen Strom Wasser in das Kühlgefäß zu leiten.

G Ein Theil des Rohrs, um das überflüssige Wasser ablaufen zu lassen.

Dieser Heber enthält 2,400 Grammen Platin und braucht mittelst desselben 40 bis 42 Minuten, um 150 Litres Säure damit auszufüllen.

Man hat noch mehrere andere Arten von Hebern:

1) Mit doppeltem cylindrischen Rohre in einem kupfernen Kühlgefäße, wie der vorhergehende, oder in einem hölzernen, mit Blei ausgeschlagenen Gefäße befindlich, welches 10 bis 11 Fuß Länge hat und in 20 Minuten 150 Litres umzufüllen gestattet. Er wiegt etwa 13,500 Grammen.

2) Mit einfacher oder doppelter, spiralförmig gewundener, cylindrischer Röhre, in einem 30 bis 32 Zoll im Durchmesser haltenden Reservoir befindlich, welches nicht mehr Raum als der Condensator einnimmt, und bei einfacher Röhre in 30 bis 32 Minuten 150 Litres condensirt; er wiegt 3,100 bis 3,300 Grammen. Bei doppelter Röhre braucht man dazu nur 15 bis 16 Minuten. Er wiegt 4,600 bis 4,800 Grammen (150 Litres concentrirte Säure von 66° B. geben 275 Kilogr.).

3) Gerader Heber mit zwei platt gedrückten Röhren, welcher 150 Litres in 12 Minuten abfüllt und 4,500 Grammen wiegt.

H Bleierne Röhre zur Condensation der Dämpfe, sie besteht aus einer einzigen Bleiröhre, die vier und eine halbe Windung macht, so daß die obere Oeffnung der unteren beinahe gegenüber steht. Das Ganze steht auf drei Füßen, so daß jede Windung unterstützt wird. Diese

Kühlschlange oder der Condensator befindet sich ebenfalls in einem bleiernen Reservoir.

I Reservoir, 28 Zoll im Durchmesser, 38 Zoll hoch, welches sich vermöge einer 6 Linien weiten Leitungsröhre, die bis auf den Boden geht, mit Wasser füllt und oben mit einer Abflußröhre versehen ist.

K Aufriß des Ofens.

Um nun die Säure in den Platingefäßen zu concentriren, füllt man sie etwa zu $\frac{2}{3}$ an, und setzt die Abdampfung so lange fort, bis, nachdem anfänglich nur schwache Säure überdestillirte, sich endlich concentrirte Säure zu verflüchtigen beginnt. Sobald sich nämlich der Wassergehalt der Schwefelsäure bis zu 18,3 Procent vermindert hat, kann durch Abdampfen die Concentration nicht weiter getrieben werden, weil alsdann die Säure selbst überzugehen anfängt. Sobald demnach diese Grenze erreicht ist, hört man mit dem Feuern auf und zieht sogleich die Säure aus der Blase ab. Da es nämlich aus ökonomischen Rücksichten sich darum handelt, das auf die Anschaffung des Platinapparats verwendete Kapital möglichst zu benutzen, so sucht man denselben in unausgesetzter Thätigkeit zu erhalten, mithin nach beendigter Destillation sofort zu entleeren. Es gelingt dieses am besten mit einem von kaltem Wasser umgebenen Platinheber, in welchem die Säure während des Abfließens so weit erkaltet, daß man sie geradezu in die zur Aufbewahrung bestimmten Glasballons einfließen lassen kann.

Eine von Ure angegebene Einrichtung eines solchen Hebers ist in Fig. 2. Taf. II. abgebildet. Der eine, bis nahe auf den Boden hinabreichende Schenkel b steigt gerade auf, der andere f ist schlangenförmig gebogen und unten mit einem Platinhahn a versehen; ein zweiter Hahn c dient zum Füllen des Hebers. Soll nämlich der Heber in Gang gesetzt werden, so schließt man den unteren Hahn, öffnet den oberen, und gießt Schwefelsäure bis zur Füllung des Hebers in ihn ein, verschließt sodann c und öffnet a. Die Kühlvorrichtung ist die bei Branntweindestillirapparaten allgemein gebräuchliche. Durch die Röhre d gelangt das Kühlwasser auf den Boden des Behälters hinab, um erwärmt durch die Rinne e abzufließen.

Die Ausbeute an Schwefelsäure hängt natürlich sehr

von der richtigen Ausführung des Processes ab, so daß man, wenn derselbe sorgfältig geleitet wird, gegenwärtig sowohl bei dem intermittirenden als auch bei dem continuirlichen Verfahren, bei letzterem vorzüglich dann, wenn mehrere Kammern angewendet werden, ein Resultat erhält, das dem oben angegebenen, stöchiometrisch berechneten ziemlich nahe kommt, so daß bei der Arbeit im Großen, bei der kleine Verluste immer unvermeidlich sind, ein noch günstigeres Resultat nicht zu erzielen sein und dieser Industriezweig seinen Culminationspunkt erreicht haben dürfte.

Man gewinnt fast 300 Theile concentrirte Schwefelsäure, erleidet also nur einen Verlust von 5 Theilen auf 100 Pfund Schwefel, welche 305 concentrirte Schwefelsäure liefern müßten. Daß man früher aus 100 Theilen Schwefel nur 150 bis 200 Theile Säure, ja anfänglich noch weit weniger gewann, geht aus den früheren Abschnitten hervor.

Schließlich ist noch des sehr gebräuchlichen Hebers von Bréant zu erwähnen, welcher in Fig. 2, 3 und 4. Taf. V. abgebildet ist. In dem Kessel der Blase a Fig. 2. befindet sich der kurze Schenkel b, welcher sich über der Deckplatte der Blase umkrümmt und dort mit zwei angelötheten Trichtern c c versehen ist, die mittelst Stöpfeln aus Platin luftdicht verschlossen werden können, s. Fig. 4. Bei d zertheilt sich das Platinrohr in vier dünne Röhren e e, die wie Fig. 2. zeigt, in einer Ebne liegen und durch Draht zusammengehalten werden; sie vereinigen sich unten bei f wieder in ein Rohr, welches bei g mit einem Hahn versehen ist. Von d bis f ist der lange Schenkel des Platinhebers mit einem weiten kupfernen Cylinder h umschlossen, welcher durch die Röhre i mit kaltem Wasser gefüllt werden kann; dieses fließt durch das am oberen Ende angesetzte Rohr k heiß ab, in entgegengesetzter Richtung mit der heißen Säure.

Um den Heber zu füllen, verschließt man den Hahn g, füllt dann den langen Schenkel durch den Trichter c mit concentrirter Säure; ist er voll, so schließt man den Trichter und füllt noch so viel durch c hinzu, bis sie durch den kurzen Schenkel in die Blase abläuft. Darauf wird schnell der Trichter geschlossen, der Hahn g geöffnet, und es muß nun die heiße Säure, indem vorher der Helm ab-

genommen, oder eine Oeffnung im Helm geöffnet worden ist, um der atmosphärischen Luft Zutritt zu gestatten, abfließen, und durch den die dünnen Röhren des Heberschenkels umgebenden Wasserstrom abgekühlt durch g in die Gefäße einfließen. Ist die Blase entleert, so wird sie mit heißer Säure aus den Abdampfpfannen gefüllt und in stetem Gange erhalten. Jedes kleine Loch, welches die Pfanne mit der Zeit erhalten sollte, wird mit einem Ducaten verlöthet.

Da die meiste Schwefelsäure nicht im concentrirten Zustande nothwendig verwendet werden muß, so bringen die Fabriken unter dem Namen abgedampfte Schwefelsäure auch solche in den Handel, welche nur in den Bleipfannen abgedampft und verhältnißmäßig wohlfeiler ist.

IV. Eigenthümliche Fabrikationsmethoden, nebst Vorschlägen zu solchen und zu einfacheren Apparaten.

1 Philipp's Angabe.

Peregrine Philipps d. j. zu Bristol machte folgenden Vorschlag zu einigen Verbesserungen bei Bereitung der Schwefelsäure.

Die erste geht dahin, das schwefligsaure Gas augenblicklich mit dem Sauerstoff der Atmosphäre zu verbinden und dadurch der Ausgabe für Salpeter überhoben zu sein und eben so des großen Kapitalaufwandes für die Kammern. Die zweite Verbesserung besteht in einer vollkommneren Verdichtung der Schwefelsäure, die durch eine verbesserte Absorption bewerkstelligt wird.

Die directe Verbindung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff der Atmosphäre wird dadurch bewirkt, daß man sie mittelst einer Luftpumpe durch Röhren von Platin oder Porzellan treibt, worin feiner Platindraht oder zertheiltes Platin sich befindet, welche in einem Ofen gelbglühend gemacht werden. Die schweflige Säure wird durch Verbrennen von Schwefel, Schwefelkies ꝛc. in einem verschlossenen Ofen erzeugt, der eine oder mehrere Oeffnungen zum Eindringen der Luft und eine andere zur Communikation mit den erwähnten Röhren hat. Die gegenseitigen Verhältnisse der schwefligen Säure und der atmosphärischen Luft werden durch die Größe und Wirkung der Luftpumpe

bestimmt, welche, wenn ein Pfund avoir du poids-Gewicht Schwefel verzehrt wird, wenigstens 85 Cubikfuß Luft auspumpen.

Die zweite Verbesserung, nämlich eine vollkommnere Verdichtung der Schwefelsäure, wird folgendermaßen bewirkt: Man bedient sich 8 Fuß weiter und 30 Fuß hoher, mit Blei bekleideter und mit Kieselsteinen gefüllter Bassins. Zur gleicheren Vertheilung der Flüssigkeit liegt auf den Kieselsteinen ein Bleisieb. Oben ist das Bassin mit einer luftdichten Kuppel bedeckt, worin eine Oeffnung befindlich, durch welche Wasser oder verdünnte Säure gegossen wird, so daß die Flüssigkeit 14 Zoll hoch steht. Von den glühenden Röhren führt eine durch Wasser abgekühlte Röhre die Dämpfe dem Boden des Bassins zu. Diese kommen in Berührung mit der Flüssigkeit in den Bassins, welche durch eine in letzteren befindliche Pumpe fortwährend gehoben und in einen in der Kuppel befindlichen Bleitrichter ausgegossen wird, von wo sie auf die Steine zurückfließt. Die Röhre an dem Trichter soll nur so weit sein, daß stets etwas Flüssigkeit darin bleibt und nie Luft in die Kammer gelangt.

Die Zuleitungsröhre mündet über der Flüssigkeit des Bassins aus, wogegen eine andere Röhre am obern Theile des Bassins zu der Luftpumpe führt, so daß alle mit Schwefelsäure geschwängerte Luft durch die nassen Kiesel streichen muß. Wenn die Flüssigkeit gesättigt ist, oder wenn sie kein schwefelsaures Gas mehr absorbiren will, was man durch Untersuchung der von der Luftpumpe ausgezogenen Luft erkennt, so wird sie abgezogen und abgedampft.

2. Nach Leuchs.

Derselbe sagt in seinem Handbuch für Fabrikanten: Es fragt sich, ob nicht ein der Destillation ähnliches Verfahren bei derselben eingeführt werden könnte, wobei an Raum erspart würde, und stärkere Säure ohne weiteres Eindunsten entstände. So könnte z. B. in einem besondern Behälter oder Gefäß der Schwefel verbrannt und das Verbrennen durch eingepumpte Luft unterhalten und befördert werden. Die Dämpfe würden dann durch breite erkältete Röhren geleitet. Man könnte hierbei Wasser-

dämpfe, und wenn viel schweflige Säure vorhanden wäre, auch Sauerstoffgas hinzuleiten und die Verbindung begünstigen, indem man die Röhren mit den Gasen und Dämpfen theilweise erhitzte.

Diese Verfahrungsart erforderte eine etwas zusammengesetzte Vorrichtung und Genauigkeit in Hinsicht des Zuleitens der Luft, der Dämpfe ꝛc., aber sie würde auch große Vorzüge vor der bisherigen haben. Statt der großen kostspieligen und nur kurze Zeit haltbaren Kammern reichte man mit einer weit kleineren Vorrichtung von Blei oder Glas aus. Das Verbrennen des Schwefels und die ganze Bereitung könnten unausgesetzt betrieben werden, während bei dem bisherigen Verfahren die Arbeit alle drei Stunden unterbrochen und frische Luft eingelassen werden muß. (Zur Zeit dieser Angabe war das continuirliche Verfahren noch nicht üblich.) In den ersten Verdichtungsröhren und da, wo man die Dämpfe durch schwache Säure oder Wasser gehen ließe, würde gleich starke Säure erhalten werden, bei der die Kosten des nachherigen Eindunstens größtentheils erspart werden würden. Es ginge nicht so viel schweflige Säure verloren, da diese durch Zuleiten von Sauerstoffgas und Erhitzen mit demselben und Zuleiten von Wasserdämpfen vollständig zu Schwefelsäure würde und die Vereinigung der Dämpfe in einem engeren Raume das Tropfbarwerden derselben mehr beförderte und es hätte endlich der Zustand der Atmosphäre keinen so nachtheiligen Einfluß als dieses bei der bisherigen Fabrikationsart zuweilen der Fall ist.

3. Ersatzmittel der Bleikammern.

Man baut nach dem Vorschlage eines neapolitanischen Fabrikanten eine Kammer von der erforderlichen Gestalt und Größe von leichtem Mauerwerk. Die Steine werden innen rauh gehauen und darauf die ganze Kammer inwendig mit einem Kitt überzogen, welcher aus Stangenschwefel besteht, den man im Schmelzen mit gepulverten, sehr scharf gebrannten Ziegelsteinen vermengt hat. Man bringt diesen Kitt noch warm auf die Wand und giebt ihm durch eine erwärmte Eisenplatte gleiche Dicke; zuletzt vereinigt man die Spalten, welche im Kitte dadurch entstanden sind, daß man die Eisenplatte nach

und nach fortgerückt hat, ebenfalls durch Auflegen einer heißen Platte. Der Kitt wird sehr fest, und erweicht sich nicht bei der Temperatur, welche die Kammer auszuhalten hat.

4. Ersatzmittel der Platinkessel.

Der Platinkessel, welcher in den Schwefelsäurefabriken zur Concentration der Säure erforderlich ist, vertheuert die Anlage einer Fabrik so sehr, daß er weniger begüterte Unternehmer zurückschrecken muß. Seine Entbehrung würde die Anlagekosten sehr reduciren, und die Schwefelsäurefabrikation zu einem allgemeineren, auch kleineren Unternehmern zugänglichen, Gewerbe machen, was immerhin erfreulich sein muß, da für die großen Kapitalisten dennoch Gelegenheiten genug übrig bleiben, sich auf Unkosten des Mittelstandes zu bereichern, auch wenn noch viele Gewerbe eine ähnlichere Vereinfachung erfahren sollten.

Das einfachste Mittel, welches in Journalen zur Untersuchung auch schon mehrfach vorgeschlagen wurde, dem Anscheine nach aber noch nicht versucht ist, bestände darin, sich kupferner, inwendig galvanisch verplatinirter Retorten zu bedienen.

Kuhlmann schlägt vor, die Schwefelsäure im Vacuo zu concentriren und spricht die Hoffnung aus, daß es dann möglich werden könnte, sich durchgängig nur bleierner Gefäße zum Abdampfen zu bedienen, da eine Temperatur von 60 bis 61°, wie man sie in diesem Falle höchstens anzuwenden hat, im leeren Raume hinreichen dürfte, um Schwefelsäure vollkommen zu entwässern. Ausführlicher über das Abdampfen im Vacuo findet man in »Schmidtbauer Benutzung des luftleeren Raumes. Quedlinburg, 1849.«

5. Neue Methode, schweflige Säure in Schwefelsäure umzuwandeln.

In den Compt. rend. XXV. 747. kündigt Schneider vorläufig an, daß er eine Methode erfunden habe, schweflige Säure lediglich unter Vermittelung eines porösen Körpers, wozu er den Bimsstein vorzüglich geeignet befunden habe, in Schwefelsäure von 66 umzuwandeln, und hält dafür, daß dasselbe auch im Großen ausführbar

sein und große ökonomische Vortheile vor dem jetzt üblichen darbieten müsse.

6. Schwefel in Schwefelsäure durch Salpetersäure umzuwandeln.

Schon oben wurde erwähnt, daß die Ausführbarkeit dieses Verfahrens in theoretischer Hinsicht längst bekannt gewesen sei. Dr. Picci in Paris hat darauf eine neue Methode begründet, die sehr wohlfeil sein soll, von der jedoch nichts Näheres bekannt geworden und deßhalb anzunehmen ist, daß sie sich nicht bewährt habe.

Fünfter Abschnitt.

Neue Erfindungen und Verbesserungen in der Schwefelsäurefabrikation.

I. Angaben von Kuhlmann.

Derselbe gab im Industriel V. 50. eine Abhandlung, welche mehrere eigenthümliche Beobachtungen enthält, weßhalb wir das Wichtigste daraus mittheilen. Kein Industriezweig ist so genau studirt und demzufolge so sehr vervollkommnet worden, als die Fabrikation der Schwefelsäure. Dennoch ist die Ausbeute an Schwefelsäure aus dem Schwefel in verschiedenen, ja in ein und derselben Fabrik, bei Befolgung ein und desselben Verfahrens außerordentlich verschieden, ohne daß der Fabrikant im Stande ist, den Grund dieser Verschiedenheit anzugeben.

Man bedient sich bei der Schwefelsäurefabrikation zweier verschiedener Methoden, der continuirlichen mit unausgesetzter Verbrennung und der intermittirenden mit aussetzender oder periodischer Verbrennung. Bei dem continuirlichen Verfahren schwängert sich die Flüssigkeit am Boden so, daß sie endlich eine Säure von 40 bis 45° darstellt. Dann aber nimmt sie die Säure nicht so leicht mehr auf, weßhalb ein Theil abgelassen und der Rückstand mit Wasser verdünnt werden muß. Es bietet das continuirliche Verfahren den Vortheil einer ununterbrochenen und regelmäßig fortgehenden Arbeit dar, hat aber den Nachtheil, daß dabei eine große Menge schwefliger Säure und unverdichteter Schwefelsäure durch den Luftstrom fortgeführt wird. Dessenungeachtet wird sie zuweilen vorge-

zogen, weil man in einer gegebenen Zeit eine größere Menge Schwefel verbrennen kann und dadurch Ersatz erhält für eine vortheilhaftere Verbrennungsweise.

Die Säure, welche man auf diese Art erhält, ist weit mehr gefärbt als die, welche man nach der intermittirenden Methode erhält. Bei dem letzteren Verfahren, welches ebenfalls oben beschrieben wurde, erhält die gewonnene Säure in den meisten Fällen eine Stärke von 45 bis 50° B., und ist weniger gefärbt als die durch das continuirliche Verfahren gewonnene.

Wenn man wegen einer im Inneren der Kammer nöthigen Arbeit dieselbe vor dem Beginnen einer neuen Operation hat ausleeren müssen, so pflegt man den Boden dann 1 bis 2 Zoll hoch mit Wasser zu bedecken, um das Blei zu schützen. In diesem Falle giebt aber der Schwefel bei den ersten Verbrennungen eine stark gefärbte Flüssigkeit, die weit stärker nach schwefliger Säure riecht als das gewöhnliche Produkt und ein Gemisch von schwefliger Säure und Schwefelsäure ist.

Auch die Menge von Schwefelsäure, welche man aus dem Schwefel gewinnt, hängt sehr von der Stärke der Säure ab, welche sich in der Kammer befindet. Ist sie schwach, so geht die Absorption der Dämpfe rasch vor sich, weil der größte Theil der schwefligen Säure absorbirt wird, der aber beim Concentriren wieder verloren geht. Die gefärbte Säure verliert so 10 Procent bei der Concentration, während man bei reineren Produkten nur $2\frac{1}{3}$ bis 3 Procent Verlust hat.

Bei dem continuirlichen Verfahren entsteht durch Absorption von schwefliger Säure ein großer Verlust, denn die Flüssigkeit in der Kammer kann nie sehr concentrirt sein und muß sich demnach sehr leicht färben. Als Kuhlmann concentrirte Säure von 54, ja 56° in die Kammer brachte, erhielt er eine bedeutend größere Ausbeute, zugleich war das Produkt fast farblos und wurde bei der Concentration leichter weiß; doch findet in dieser Hinsicht eine Grenze statt, indem die Säure nie so stark sein darf, daß sie das Blei und die Löthungen angreifen könnte (andere Nachtheile sind schon oben angegeben).

Von der Annahme, daß die Färbung der Säure in den Bleikammern wirklich von schwefliger Säure herrühre,

kann man sich überzeugen, wenn man schweflige Säure durch farblose Schwefelsäure streichen läßt, wodurch sie sich braun färbt, und durch anhaltendes Kochen oder Zusatz von etwas Salpetersäure wieder entfärbt wird.

Außer der Absorption von schwefliger Säure tritt nach Kuhlmann der auch schon oben erwähnte Uebelstand bei dieser Fabrikation hervor, daß sich Schwefelblumen bilden und die schon gerügten großen Nachtheile bedingen. Dieser findet nach ihm dann statt, wenn die Gefäße, welche den Schwefel enthalten, zu schnell erhitzt werden, so daß der Sauerstoff der Luft nicht in hinlänglicher Menge zutreten konnte, um allen Schwefel zu verbrennen; seine Dämpfe mischen sich dann unverbrannt mit der schwefligen Säure und diese enthält dann Schwefel in so fein zertheiltem Zustande eingemengt, daß man ihn für aufgelöst halten könnte.

II. Bemerkungen über vorstehende Abhandlung und Schwefelsäurefabrikation im Allgemeinen von Payen und Cartier.

Die Menge Schwefelsäure von 66°, welche man aus einem Centner Schwefel erhält, hängt vor allen Dingen von dem verschiedenen Gehalte desselben an reinem Schwefel ab, und die Unterschiede, welche hiervon herrühren, sind um so beträchtlicher, da der Verlust an Schwefelsäure, welchen die dem Schwefel beigemengten fremdartigen Substanzen bewirken, ungefähr drei Mal mehr als ihr eigenes Gewicht beträgt. Schwefel von der schlechtesten Sorte, welcher 10 bis 12 Procent mehr Unreinigkeiten enthält als der von der besten Sorte, wird demnach beim Verbrennen 30 bis 33 Kilogramm Schwefelsäure weniger auf den Centner geben als letzterer. Gewöhnlich begnügt man sich in diesem Falle, das gesuchte Verhältniß nach der Menge des verbrannten Schwefels und des erhaltenen Produktes zu schätzen. Um jedoch zu genauen Resultaten zu kommen, müßte nicht nur das Gesammtgewicht des Schwefels, sondern auch dessen Gehalt an reinem Schwefel, den man vorher ausgemittelt hätte, bemerkt werden.

Eine gleiche Reduction würde man hinsichtlich des angewandten Salpeters, so wie der jedesmal in der Kammer befindlichen Säure vorzunehmen haben; statt nämlich die Menge der concentrirten Schwefelsäure von 66°, welche

diese ihrem specifischen Gewichte nach enthält, zu berechnen, würde es nöthig sein, eine gewisse Menge derselben wirklich zu concentriren. Dieses ist das einfachste und sicherste Mittel, um mit Genauigkeit die Menge verkäuflicher Säure zu bestimmen, welche die verdünnte Säure in den Kammern enthält; versäumt man diese Vorsichtsmaßregel und verläßt sich allein auf das specif. Gewicht, so kann die Anwesenheit von aufgelösten Gasen und andern fremdartigen Substanzen leicht zu Irrthümern Anlaß geben.

Herr Kuhlmann beschreibt hier kürzlich die beiden üblichen Fabrikationsmethoden, wie sie früherhin ausgeübt wurden, die Methode in verschlossenen Gefäßen mit unterbrochener Verbrennung, und die andere mit Luftzug und ununterbrochener Verbrennung. Herr Kuhlmann giebt der ersteren Methode den Vorzug; fortgesetzte und im Großen angestellte vergleichende Versuche bestimmen uns jedoch zur entgegengesetzten Meinung.

Wir wollen zuerst mehrere sehr nachtheilige Umstände anführen, welche sich bei ihrer Anwendung einstellen und an welche Herr Kuhlmann nicht gedacht zu haben scheint; demjenigen aber, was er zu Gunsten der zweiten Methode anführt, werden wir mehrere Erfahrungen hinzufügen, welche entscheidend für ihren Vorzug sprechen. Um deutlicher zu werden, wollen wir zugleich das Hauptsächlichste über den vervollkommneten Apparat und das Verfahren angeben, dessen man sich jetzt bei der Methode in verschlossenen Gefäßen bedient.

Arbeitet man in verschlossenen Gefäßen, so müssen die Schalen, in welchen der Schwefel brennt, fortwährend erhitzt werden, wodurch ein ansehnlicher Steinkohlenverbrauch entsteht. Der Boden der Schüssel senkt sich, wenn er durch die hohe Temperatur erweicht ist, unter seiner Last und bekommt endlich Risse, ja er springt bisweilen schon bei der ersten Einwirkung der Hitze oder bei einer zufälligen Abkühlung. Der Schwefel fließt dann heraus auf den Herd. Bemerkt man dieses erst nach mehreren Operationen, so hat schon ein beträchtlicher Verlust stattgefunden, und man vergrößert oft das Uebel nur, wenn man versucht, die Schüssel durch Kitt wieder auszubessern. Dieser Umstand, so wie ferner die Zerstörung des gußei-

fernen cylindrischen Aufsatzes und des Mauerwerks, machen es dann nöthig, den Ofen einzureißen und das Gußeisen herauszunehmen, das man zu 12 bis 13 Fr. per 100 Kilogramm verkauft, und mit neuem zu ersetzen, welches 40 bis 45 Fr. kostet. Die Interessen des Kapitals gehen während der Zeit verloren, die man auf diese und die übrigen Reparaturen verwendet, und die Kosten bleiben immer dieselben.

Aller Sorgfalt und Aufmerksamkeit der Arbeiter ungeachtet, welche sich bei der Tag und Nacht fortgehenden Besorgung einer verschlossenen Kammer ablösen müssen, bewirkt doch die Ausdehnung der in ihr enthaltenen Gase durch die Wärme und wieder die Zusammenziehung, welche bei deren Liquefaction erfolgt, bei jeder Operation einen Druck, welchen die Wände der Kammer von innen erleiden müssen, vermöge dessen sie gegen das umgebende Zimmerwerk gedrängt werden, und darauf wieder ein Ziehen an den Klammern, durch die sie befestigt sind. Diese Wirkungen sind bisweilen so beträchtlich, daß das Holzwerk laut kracht, und die Haken mit Heftigkeit herausgerissen werden, obgleich hydraulische Ventile und ein Spundloch angebracht sind, das mit einem Druckmesser verbunden ist, nach dessen Anzeichen der Arbeiter sich richtet und zur gehörigen Zeit den Gasen den Austritt gestattet. Die Dehnbarkeit des Bleies ist dann bald erschöpft und es entstehen eine Menge Risse, so daß öftere kostspielige Reparaturen am Bleie nöthig werden *).

Die Nachtheile, welche die Bildung der Schwefelblumen mit sich bringt, wenn man die Kammersäure, ohne

---

*) Das hydraulische Ventil (soupape hydraulique), wie es der eine von uns im „Dictionnaire technologique" beschrieb, ist mit einem Gegengewichte verbunden und gestattet den comprimirten Dämpfen den Ausgang. Ein ähnliches Ventil, das am unteren Theile der Kammer angebracht ist und durch einen mit Gegengewichten beschwerten Balancier im Gleichgewicht erhalten wird, erlaubt der äußern Luft den Eintritt in die Kammer, sobald der atmosphärische Druck stärker wird als die Expansivkraft der in derselben enthaltenen Gase. Indessen sieht man leicht ein, daß die Adhäsion der Flüssigkeit an den Rändern dieser Ventile, so wie der zum Spiele derselben erforderliche Gewichtsüberschuß, jenen beiden Wirkungen immer noch einen sehr beträchtlichen Einfluß auf die schwachen Wände der Kammer gestatten.

erstere von ihr zu trennen, abdampft, kann man dadurch beseitigen, daß man sie von den Schwefelblumen hell abzieht, letztere auf einem bleiernen Filter mit Wasser abwäscht, trocknet und mit neuen Portionen Schwefel mengt (ist schon oben gelehrt).

Daß man sich der Gefahr aussetzt, wenig oder gar keine Schwefelsäure zu bekommen, wenn man reines Wasser in die Kammer bringt, nachdem sie völlig ausgeleert worden war, wurde schon von einem von uns im Dictionnaire technologique bemerkt, wo aber auch das höchst einfache Mittel dagegen angegeben ist. Es besteht darin, den Boden der Kammer mit schwacher Säure zu 35° ungefähr zu bedecken. Wenn man überdem noch Sorge trägt, die Wände der Kammer durch Einströmen von Dämpfen vorher zu erwärmen, wie in dem genannten Werke empfohlen ist, und die Entwicklung von salpetriger Säure oder Salpetersäure gleichen Schritt mit der Verbrennung des Schwefels gehen zu lassen, so wird man durchaus keinen Verlust zu befürchten haben.

Herr Kuhlmann berührt auch noch den Umstand, daß die Säure bisweilen gefärbt erscheint und schreibt ihn der Gegenwart von schwefliger Säure zu. Wir können dieser jedoch einen solchen Einfluß keineswegs zugestehen; denn mischt man diese beiden Säuren in der Wärme oder in der Kälte, concentrirt oder verdünnt mit einander, so färben sie sich nicht, nur müssen sie rein und frei von allen organischen Stoffen sein. Nur diese, so wie ein Ueberschuß salpetriger Säure sind, so viel wir wissen, der Grund einer Färbung.

Die Methode der Schwefelsäurefabrikation mit ununterbrochener Verbrennung, wie sie Herr Kuhlmann beschreibt (mit einer Kammer), kann freilich nicht anders als unvortheilhaft ausfallen; die folgende Beschreibung der Abänderungen jedoch, welche man in neuerer Zeit mit derselben vorgenommen hat, wird hoffentlich eine bessere Meinung von ihr zu geben im Stande sein.

Der ganze Apparat besteht aus einem Ofen, in welchem die Verbrennung des Schwefels vorgenommen wird, einem Vorbaue und drei bis vier Kammern von ungleichem Rauminhalte, die durch Communikationsröhren mit einander in Verbindung stehen. Sie stehen stufenweise er-

höht hinter einander, so daß man die darin enthaltene Flüssigkeit nach Belieben aus der hintersten in die vorletzte, aus dieser in die zweite, dann in die erste und endlich in die Vorkammer leiten kann. Aus dieser Anordnung ergiebt sich, daß man in der ersten Kammer eine Säure von 48 bis 50° haben kann, während sie in der zweiten nur eine Stärke von 38 bis 40° und in der dritten nur von 15 bis 18° besitzt.

Am Ende der letzten Kammer ist ein weites, etwas niederwärts gebogenes Rohr angebracht, dessen Oeffnung man beliebig verengen kann, um die Verbrennung zu regeln. Durch dieses Rohr läßt man nun fortwährend Wasserdämpfe einströmen, welche die Verdichtung der letzten Antheile Schwefelsäure vollenden. Aus dem vertikalen, an dieser Kammer angebrachten Rohre, welches als Schornstein dient, sieht man nichts emporsteigen als überschüssiges Stickstoffoxydgas, welches beim Austritte an die atmosphärische Luft rothe salpetrigsaure Dämpfe bildet.

Jeden Tag läßt man aus der ersten Kammer einen Theil Schwefelsäure ab, um sie zu concentriren und ersetzt sie durch eine entsprechende Menge Säure aus der zweiten Kammer, die man mittelst eines Hebers überführt. Auf gleiche Weise empfängt die zweite wieder Säure aus der dritten und in dieser endlich setzt man Wasser zu, da der Wasserdampf allein nicht die hinreichende Menge Flüssigkeit liefert. In alle übrigen Kammern wird gleichfalls Wasserdampf getrieben, um die Einwirkung zu befördern. Ist die Verbrennung einmal im Gange, so ist es nun nicht weiter nöthig, unter der Schüssel zu feuern, man verschließt daher den Aschenfall, die Temperatur, welche der brennende Schwefel erzeugt und die von der Masse des Ofens zusammengehalten wird, ist hinreichend, um das Brennen zu unterhalten. Dieses ganze Verfahren ist, wie man sieht, höchst einfach.

Was den Nachtheil anlangt, der aus der Gegenwart von bloßem Wasser entspringt, wenn man zum ersten Male mit einer neuen Kammer arbeitet, oder nach einer Unterbrechung die Arbeit wieder beginnt, so würde dieser allerdings sehr beträchtlich sein; allein er ist leicht zu vermeiden; man braucht dann nur eine hinlängliche Menge Säure von 50° aufzubewahren, um den Boden der ersten

und zweiten Kammer mit verdünnter Säure von 35° bedecken zu können; oder, wenn man keine Säure hat, läßt man die Kammer leer und beschränkt sich darauf, die Wände derselben durch hineingetriebenen Wasserdampf zu befeuchten. Man muß jedoch darin das Verhältniß des Salpeters auf 12 bis 13 pCt. des angewandten Schwefels steigern und es nur allmählich jeden Tag um etwas verringern, bis endlich so viel Säure sich erzeugt hat, daß der Boden der Kammer damit bedeckt ist. Ist dieser Punkt erreicht, so bedarf man dann fortwährend nur 8 bis 9 pCt. Salpeter.

Fassen wir Alles zusammen, so ergeben sich folgende Vorzüge, welche die jetzt übliche Verfahrungsweise mit ununterbrochener Verbrennung vor der andern besitzt.

1) Bei gleichem Rauminhalte der Kammern kann man hier ungefähr 0,30 mehr Schwefel verbrennen.

2) Man erspart 50 pCt. an Arbeitslohn und 0,9 an Brennmaterial zum Heizen der Schüsseln.

3) Ausbesserungen an der Bleiarbeit sind weit seltener nöthig.

4) Die Schwefelschale, welche hier gleichförmig und regelmäßig erhitzt wird, hält weit länger.

5) Nachlässigkeiten von Seiten der Arbeiter haben zwar allerdings auf das Produkt Einfluß, aber sie können wenigstens nicht die Verderbung des Apparates nach sich ziehen.

Was endlich den Verbrauch an Salpeter und die Ausbeute an Säure aus einer gewissen Menge Schwefel anlangt, so sind beide genau eben so groß als bei der Methode in verschlossenen Gefäßen. Auch kann man auf gleiche Weise bei der einen, wie bei der andern Methode Kleesäure oder schwefelsaures Kali bereiten, je nachdem man sich der Salpetersäure oder des Salpeters bedient.

Seit der Abfassung des oben erwähnten Artikels ist das Verfahren in verschlossenen Gefäßen noch weiter abgeändert worden. Man hat nämlich die Beobachtung gemacht, daß zur Entwickelung des Salpetergases außerhalb der Kammer häufig weit mehr Salpeter erfordert wird, als wenn man das Gas im Inneren derselben, mitten in der Schwefelpfanne selbst entbindet. Wir haben auch noch außerdem bemerkt, daß wenn man salpetrige Säure durch

Einwirkung von Salpetersäure auf Syrup, Stärkemehl, Kartoffelzucker u. s. w. entwickelt, weit mehr Salpetersäure im Verhältniß zum Schwefel verbraucht wird, als wenn man die Salpetersäure geradezu anwendet.

Dieser Unterschied mag wohl zum Theil daher rühren, daß der Sauerstoff der Salpetersäure unmittelbar an die schweflige Säure tritt; dieses kann jedoch nicht die Hauptursache sein, wir glauben diese vielmehr darin suchen zu müssen, daß bei dem gewöhnlichen Verfahren die Salpetersäure zu entwickeln, ihr Dampf, der immer mit etwas salpetriger Säure gemengt ist, welche ihre Entstehung der Anwesenheit von Eisen und organischen Stoffen verdankt, eine weit höhere Temperatur erhält. Da er nun in dem Augenblicke, wo er mit der schwefligen Säure sich in salpetrige Säure und endlich in Salpetergas verwandelt, ein weit größeres Volumen besitzt, so vertheilt er sich besser nach allen Seiten und die Mengung der Luft mit den Gasen wird weit inniger.

Die Salpetersäure und also auch die salpetrige Säure entwickelt man aus Salpeter mit Hülfe von Schwefelsäure in einem kleinen gußeisernen Kessel, den man mitten in die Flamme des brennenden Schwefels setzt, um durch die hohe Temperatur die Einwirkung zu befördern. Man erhält dabei sehr weißes schwefelsaures Kali, das eben so rein ist, wie der Rückstand, welchen man bei Bereitung des Scheidewassers erhält.

III. Sailter's Verbesserungen.

Er benutzt die bei der gewöhnlichen Art der Schwefelsäureerzeugung durch Verbrennen aus den Bleikammern entweichenden salpetrigen Dämpfe, indem er ihnen durch Streichen über Schwefelsäure von 56° ihre Feuchtigkeit nimmt und mit Schwefelsäure von 56° in Berührung bringt und dann erst in die Luft entweichen läßt. Die concentrirte Schwefelsäure nimmt den salpetrigen Dampf an sich. Man bringt sie in Röhren, welche die Verbrennungsprodukte des Schwefels aufnehmen, die salpetrigen Dämpfe bilden mit diesen Schwefelsäure, was durch Einleitung von Wasserdampf in die Röhren befördert wird.

IV. Birkmyre's Patentverfahren zur Gewinnung von Alaun als Nebenprodukt bei der Schwefelsäurefabrikation.

Der erste Theil der Erfindung besteht in der Verzögerung der Entwickelung von Stickstoffoxyd aus der Salpeterpfanne durch Zusatz eines Stoffes, der zugleich dazu dient, um den Rückstand in Soda= oder Kalialaun umzuwandeln, je nachdem man Natron= oder Kalisalpeter anwendet.

Der zweite Theil der Erfindung besteht in der Zersetzung von Substanzen, welche Kali oder Soda in Verbindung mit Alaunerde enthalten, durch die Einwirkung der Schwefelsäure und der Wärme, oder auch durch Vermittlung der Schwefelsäure und eines Kali= oder Sodasalzes und der Wärme. Durch diesen Proceß wird in den Verbrennungsöfen der Schwefelsäurefabriken, diese mögen mit Schwefel oder Kies arbeiten, ein Thonerdesatz gebildet und die verflüchtigte Schwefelsäure sammelt sich in den Bleikammern.

Drittens gewinnt der Patentträger Glaubersalz, indem er Sodaalaun durch ein Kalisalz in Kalialaun verwandelt.

Der Patentträger schlägt vor, den zu verwendenden Salpeter mit Thon und zwar am besten mit Porzellanerde (Cornish clay) zu vermengen. Hierdurch wird die zu rasche Entwickelung des Stickoxydes und der salpetrigen Säure in der Salpeterpfanne verhütet und gleichzeitig entweder Kali= oder Natronalaun gebildet, je nachdem Kali= oder Natronsalpeter angewendet wird.

Was die Mengeverhältnisse und sonstige Details anlangt, ist Folgendes zu merken: 1600 Pfund trockne Porzellanerde werden mit zweitausend Pfund gepulvertem Kalisalpeter gemengt. Für eine Schwefelsäurekammer, welche täglich 3000 Pfund Schwefelsäure von 1,848 spec. Gewicht erzeugt, giebt man alle zwei Stunden 19 Pfund des obigen Gemenges in die Salpeterschüssel, rührt 14 Pfund Schwefelsäure von 4,75 spec. Gew. darunter und stellt die Schüssel wenige Zoll über den brennenden Schwefel oder Kies auf. Durch die Einwirkung der Hitze und der Schwefelsäure werden nach und nach Stickstoffoxyde entwickelt und gehen in die Kammer; das Gemenge verwandelt sich in eine Art gebrannten Alaun und wird nach

etwa vier Stunden herausgezogen. Das Produkt wird beiläufig 22 Pfund wiegen; digerirt man es mit 10 pCt. Schwefelsäure, so erhält man 2½ Mal so viel Alaun, als man dem Gewichte nach Salpeter angewendet hat, d. h. ungefähr die Hälfte von derjenigen Menge, die sich überhaupt gewinnen läßt.

Uebrigens läßt sich die Arbeit auch auf andere Weise ausführen. Nimmt man z. B. 10½ Pfund Kalisalpeter, 15 Pfund Porzellanerde und 20¾ Pfund Schwefelsäure von 1,75 spec. Gewicht, so wird das gesammte Kali in Kalialaun verwandelt; doch zieht der Patentträger, um denselben Zweck zu erreichen, das nachstehende Verfahren vor: Man bringe 25 Pfund gepulverte Porzellanerde in eine geräumige Salpeterschüssel, rühre 37 Pfund Schwefelsäure von 1,750 spec. Gew. darein, stelle die Schüssel über dem brennenden Schwefel auf und nehme sie nach vier Stunden wieder heraus. Statt der 37 Pfund Schwefelsäure von 1,75 spec. Gewicht kann man auch 60 Pfund Schwefelsäure von 1,4 spec. Gewicht anwenden; das mit der schwächeren Säure gewonnene Produkt ist nahezu dasselbe, als das durch stärkere erzeugte, und man hat den Vortheil, daß man die Bleikammern nicht eigens mit Wasserdampf zu versehen braucht. In beiden Fällen verbindet sich der größte Theil der Säure mit der Alaunerde und dem Kali oder Natron und bildet vorzüglich ein Thonerde-Sesquisulphat.

Von der so gewonnenen Substanz werden 168 Pfd. mit 336 Pfd. des Produktes aus Salpeter und Porzellanerde vermengt und mit 67 Pfd. Schwefelsäure von 1,4 spec. Gew. in einem bleiernen Gefäße behandelt, das man über dem Feuerzuge des Flammenofens anbringt, den man bei der Pottaschenbereitung anwendet. In 6 bis 8 Stunden ist die Verbindung erfolgt; man läßt die Lauge in bleierne Absatzgefäße abfließen, welche in einem heißen Raume stehen, damit sich die Kieselerde absetze, ehe der Alaun krystallisirt. Nachdem dieses geschehen, kann man die Flüssigkeit zur weiteren Concentration in die gewöhnlichen Kessel leiten.

Sodalauge und Glaubersalz gewinnt der Patentträger auf folgende Weise: 1 Tonne 2000 Pfd. Natronsalpeter wird mit dem gleichen Gewichte gepulverter Porzellanerde

gemengt. Für eine Kammer, welche täglich 3000 Pfund Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. liefert, nimmt man von obigem Gemenge alle zwei Stunden 17 Pfund, rührt 20 Pfund Schwefelsäure von 1,75 spec. Gew. darunter, setzt Alles in einer Salpeterschüssel über den brennenden Schwefel oder Kies und zieht es nach 4 Stunden wieder heraus. Von dem so gewonnenen Produkte werden 50 Pfd. in einem Bleigefäße mit 67 Pfd. Schwefelsäure von 1,4 Spec. Gew. behandelt und die Auflösung nach 6 bis 8 Stunden in eine Absetzkufe geleitet, welche in freier Luft steht. Die nach dem Absetzen übrig bleibende klare Flüssigkeit kann entweder sofort auf Natronalaun eingesotten oder durch saures schwefelsaures Kali zersetzt werden, in welchem Falle man außer Kalialaun, auch saures schwefelsaures Natron erhält, welches letztere man durch Zusatz von kohlensaurem Natron in Glaubersalz umwandeln kann. Statt der Porzellanerde läßt sich auch anderer Thon, Albit, Feldspath u. dgl. anwenden.

V. Apparat zum Verbrennen des Schwefels, worauf Isaak Cookson in Newcastle upon Tyne am 20. Mai 1844 ein Patent erhielt.

Der Schwefel behufs der Schwefelsäurefabrikation wird in Oefen verbrannt, welche aus feuerfesten Steinen erbaut sind, der obere innere Theil des Ofens ist dem einer Retorte ähnlich, der untere besteht aus einer flachen eisernen Schale. Vorn hat dieser Ofen eine Thür zum Einbringen des Schwefels, die mit Oeffnungen versehen ist, durch welche die atmosphärische Luft bei der Verbrennung des Schwefels in den Ofen einströmt. Die Schwefelschale ist so hoch über dem Boden angebracht, daß atmosphärische Luft unter ihr circuliren und sie folglich abkühlen, aber nicht über die Schale in dem Ofen gelangen kann.

Der Zweck des Patentträgers ist nun, den Schwefelofen so zu construiren, daß die bei der Verbrennung des Schwefels freiwerdende Hitze zur Erzeugung des Wasserdampfs für die Bleikammer benutzt wird; er hat nämlich gefunden, daß sie dazu mehr als hinreichend ist.

Auf Taf. IV. ist Fig. 1. die Endansicht eines Dampfkessels mit Sicherheitsventil, Dampfröhren, Schwimmer ꝛc.; Fig. 2. ist ein Längendurchschnitt desselben und zwar

durch die punktirte Linie in Fig. 1. genommen. a a a sind drei durch den Dampfkessel gemachte Kanäle; b b b sind Thüren, wie bei den gewöhnlichen Schwefelöfen mit Schiebern, um das Einströmen der atmosphärischen Luft behufs der Verbrennung des Schwefels reguliren zu können; c c c sind die Schwefelplatten, welche in den Kanälen angebracht und mit aufstehenden Rändern versehen sind, damit der geschmolzene Schwefel nicht abfließen kann. Unter jeder Schwefelplatte ist ein offener Raum, in welchen Luft eintreten, aber nicht über die Schwefelplatte gelangen kann.

Dieser Apparat gewährt nach des Erfinders Angaben den Vortheil, daß die Schwefelplatten nicht nur durch die unter ihnen circulirenden Luft abgekühlt werden, sondern die Hitze auch schnell an das Wasser des Dampfkessels abgetreten wird, weil die Schwefelplatten in Berührung mit dem Metall der Kanäle a a sind; die Temperatur der Schwefelplatten kann daher niemals die Siedhitze des Wassers überschreiten, so daß man nicht zu befürchten hat, daß sich Schwefel sublimirt und in die Bleikammer hinübergerissen wird, was bei der starken Hitze in den gewöhnlichen Verbrennungsöfen nicht selten der Fall ist.

Sollte man finden, daß in den Kanälen a a die Hitze nicht stark genug bleibt, um den Schwefel vollständig abzubrennen, so kann man mehr oder weniger Sand über dem Boden der Kanäle a a ausbreiten, um die erforderliche Hitze zu unterhalten.

d d sind die Salpeterpfannen, welche durch eine Oeffnung in der Seite der Vorkammer e eingeführt und darin auf Gestelle gesetzt werden können; man kann sie aber auch in die Kanäle a a bringen. Die Gase streichen von den Kanälen in die Vorkammer e und von dieser durch das Rohr f in die Schwefelsäurekammer g. Der Wasserdampf wird vom Kessel durch eine Röhre h wie gewöhnlich in die Schwefelsäurekammer g geleitet; da aber durch die bei der Verbrennung des Schwefels entwickelte Hitze mehr Wasserdampf erzeugt wird, als in der Bleikammer erforderlich ist, so benutzt man den überschüssigen Dampf, welchen man durch eine Röhre bei i ableitet, zu irgend einem Zwecke, z. B. um einen Zug in der Schwefelsäurekammer zu erzeugen. Um die Hitze so gut wie möglich zusammen zu halten, sollte man den Kessel mit Mauerwerk umgeben.

Wenn man anfängt, sich des Apparates zu bedienen, bringt man Brennmaterial in einen geeigneten, unter dem Kessel angebrachten Behälter, um das Wasser im Kessel so weit zu erhitzen, daß der angezündete Schwefel fortbrennen kann; nachdem der Apparat gehörig im Gange ist, sperrt man den Raum unter dem Kessel, so wie den, ihm die Luft zuführenden Fuchs ab.

VI. Turner's Vorrichtung zur Salpetersparung bei der Schwefelsäurefabrikation.

Georg Turner in Gateshead, Grafschaft Durham, hat kürzlich ein Patent erhalten auf eine Erfindung in der Schwefelsäurefabrikation, durch deren Anwendung er Verlust an Salpeter vermeiden will. Er wendet nämlich eine Reihe luftdichter Behälter an, welche er Verdichter nennt, die in Fig. 3 und 4. Taf. IV. abgebildet und mit I J O bezeichnet sind; in diese wird das Zugrohr Z der Schwefelsäurekammer X X auf den Boden des ersten Behälters geleitet, wie aus Fig. 3. hervorgeht. Diese Verdichter werden aus Holz angefertigt, mit Blei ausgeschlagen und müssen so stark sein, daß sie einen beträchtlichen Druck aushalten. In diesen Verdichter I bringt er sogenannte Kammersäure, so daß die Oeffnung des Zugrohrs Z von der Schwefelsäurekammer 2 bis 3 Fuß tief darin steckt; der obere Theil dieses Verdichters ist mit Luftpumpen Y Y verbunden, welche 162,000 Cubikfuß Luft auf je 100 Pfund verbrannten Schwefels hindurchziehen können und ein theilweises Vacuum im oberen Theile des Verdichters I unterhalten.

Bei dieser Anordnung werden die Gase der Schwefelsäurekammer gezwungen, in einem ununterbrochenen Strome durch die Säure im Verdichter I zu ziehen, wodurch ein Zug von der Schwefelsäurekammer aus hergestellt wird. Die Gase streichen durch drei solche Verdichter I J O, und damit sie länger in den Flüssigkeiten, welche die Verdichter enthalten, verweilen, müssen sie in diagonaler Richtung zwischen den darin angebrachten Bleiplatten d e und g f Fig. 3. hinstreichen.

Nach Turner findet bei dem gewöhnlichen Verfahren der Schwefelsäurefabrikation aus drei Ursachen Verlust an Salpeter statt. Die erste ist die vollständige Zersetzung eines Theils der Salpetersäure, welche bei der Bildung der krystallinischen

Verbindung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure stattfindet; die zweite die Absorption eines Theils Salpetersäure durch die Schwefelsäure in der Kammer, und die dritte das Entweichen von Salpetergas aus der Kammer durch das Zugrohr.

Diesen Verlust will er gänzlich vermeiden oder wenigstens vermindern durch den verbesserten Zug und die fernere Behandlung der Gase, indem erstens die Erzeugung der krystallinischen Verbindung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure in der Schwefelsäurekammer vermieden wird. Er leitet keinen Wasserdampf in dieselbe und wendet Salpetersäure in der Säurekammer anstatt Salpeter im Ofen an, wodurch die Wirkung, welche die Schwefelsäure hervorbringt, auf die Absorption der schwefligen Säure durch die Kammersäure beschränkt, so daß die große Höhe der jetzt gebräuchlichen Schwefelsäurekammern unnöthig wird. Die Kammer ist von der Form X X Fig. 3 und 4. und hat eine hinreichend große Grundfläche, ist nicht über drei Fuß hoch, wobei die Säure einen Fuß hoch auf dem Boden steht.

Die Anwendung der Verdichter und Luftpumpe ist folgende: An der Schwefelsäurekammer X X befinden sich die drei luftdichten Verdichter I J O und zwei Luftpumpen Y Y. Der Verdichter O hat nur einen halb so großen Cubikinhalt wie jeder der beiden andern, deren Anordnung aus Fig. 3 und 4. ersichtlich wird. Die Verdichter I und J sind mit einem bleiernen Rohre versehen, welches im Innern des Verdichters einmal heumgeht, das Ende dieser Röhre ist in Verbindung mit einem Dampfkessel, das andere aber mündet in die freie Luft aus. Dadurch, daß Wasserdampf durch die Röhre in die Verdichter geleitet wird, erhält die Säure in denselben eine Temperatur von 48° R.

Nachdem der Apparat so vorgerichtet und die Schwefelsäurekammer mit Säure von 1,5 bis 1,6 spec. Gewicht, welche man mit 3 bis 4 $\frac{0}{0}$ Salpetersäure versetzte, beschickt ist, bringt man in die Verdichter I und J eben solche Säure; in den Verdichter O aber Schwefelsäure von 1,7 spec. Gew., setzt dann die Luftpumpen Y Y in Gang und verbrennt nun wie gewöhnlich den Schwefel im Ofen, jedoch ohne Zusatz von Salpeter. Die Dämpfe des brennenden Schwefels streichen in die Schwefelsäurekammer X X, werden von der Kammersäure absorbirt und in Schwefelsäure verwandelt;

ein Antheil des schwefligsauren Gases entweicht jedoch unverdichtet durch das Zugrohr Z in den Verdichter I, worin es bei seiner Berührung mit der Salpetersäure sogleich in Schwefelsäure umgewandelt wird und zwar unter Entbindung von Stickoxydgas, welches sich, sobald es aus der Flüssigkeit tritt, mit der Luft vermischt und als Salpetergas durch die Röhre W in den Verdichter J streicht, worin es verdichtet wird.

Auf diese Weise verliert die Säure im Verdichter I bald ihre Salpetersäure, welche man ihr wieder ersetzen muß, daher man von Zeit zu Zeit 2 bis 3 pCt. Salpetersäure durch den Sperrhahn am Obertheile des Behälters hineinfließen läßt.

Den beschriebenen Proceß kann man fortsetzen, bis die Schwefelsäure in I kalt ein spec. Gew. von 1,7 zeigt. Wenn sie sich diesem spec. Gew. nähert, wirkt sie nicht mehr genügend auf die schweflige Säure, von welcher daher ein Antheil im Verdichter I nicht mehr in Schwefelsäure verwandelt wird, sondern in den Verdichter J übergeht, wo die Umänderung bewirkt wird, mit Entbindung von Stickoxyd, welches Salpetergas bildet, das durch die Röhre V in den Verdichter O übergeht. Zu derselben Zeit wird auch das Speisen des Verdichters I mit Salpetersäure unterbrochen, damit man eine von Salpetersäure vollkommen freie Schwefelsäure erhält. Sobald der Verdichter J wenig Salpetersäure, dagegen starke Schwefelsäure enthält und seine Wirkung nur noch zum Theil ausüben kann, übernimmt dessen Verrichtung der Verdichter J. Nachdem man bemerkt hat, daß alle Salpetersäure aus dem Verdichter I entwichen ist, läßt man die Säure vom Verdichter O, welcher nun salpetrige Säure enthält, in die Schwefelsäurekammer durch die Röhre U, welche in der Grundrißzeichnung Fig. 4. sichtbar ist.

Es wird nun eine neue Beschickung vom Verdichter I genommen, indem man den Hahn T öffnet, worauf eine Portion Säure im Verdichter J durch atmosphärischen Druck in den Verdichter O getrieben wird; die übrige Säure im Verdichter I wird durch den Sperrhahn S zum Gebrauch abgezogen und dieser Verdichter von der Kammer aus durch die Röhre r wieder beschickt. Die Verdichter T und O haben Röhren tt Fig. 4., welche mit Sperrhähnen versehen sind, so daß man sie beliebig in die Schwefelsäurekammer

entleeren kann. Da die Säure im Verdichter J, welche natürlich eben so gut an Stärke zunimmt, wie die im Verdichter I ebenfalls in einem wirksamen Zustande erhalten werden muß, so ist in der Decke dieses Verdichters eine Röhre angebracht, durch welche man Wasser hineinlassen kann.

Die Kammersäure wird auf einem specifischen Gewichte von 1,6 erhalten, die Säure im Verdichter dagegen sollte man niemals stärker werden lassen als 1,7; bei einer größeren Concentration enthält sie nämlich kein Wasser im ungebundenen Zustande mehr, um die salpetrige und untersalpetrige Säure in Salpetersäure und Stickoxyd zu zersetzen, welche beide ersteren nicht auf die schweflige Säure reagiren. Wenn es erforderlich wird, den Inhalt der Verdichter in die Schwefelsäurekammer zu entleeren, werden die Pumpen außer Thätigkeit gesetzt und die Luft in die Verdichter J und O zugelassen, um das Gleichgewicht herzustellen. Durch den schwefligen Geruch, welcher aus den Pumpen austritt, erfährt der Arbeiter, daß der Verdichter J mehr Salpetersäure oder mehr Wasser erfordert; und durch den salpetrigen Geruch, welcher aus den Pumpen sich verbreitet, daß der Verdichter O noch gefüllt werden muß.

VII. Neue Erfindungen, welche noch Fabrikgeheimniß sind.

Da wir uns das Ziel gestellt haben, alle die Schwefelsäurefabrikation betreffenden Angaben möglichst vollständig mitzutheilen, so glaubten wir diese Mittheilungen nicht übergehen zu dürfen, wobei wir jedoch offen bekennen, daß uns von den hier angekündigten Verfahren nicht eins bekannt ist. Wir können daher hinsichtlich des Werthes und der Zuverlässigkeit dieser Erfindungen nichts mittheilen und stellen es dem Ermessen unserer Leser anheim, ob sie es für gut befinden, solche anzukaufen, oder nähere Details darüber einzuziehen.

Im Jahre 1840 offerirt unter mäßigen Bedingungen 2c. die Privatagentschaft für Fabrikation und Handel des Dr. Kreutzberg in Prag »ein Verfahren, die Schwefelsäure unmittelbar aus den Schwefelkiesen in der Bleikammer mit verminderten Kosten und größerer Benutzung des Hauptmaterials zu erzeugen.«

In der polytechnischen Zeit. Nro. 47. des Jahres 1844

wird angekündigt: Die Schwefelsäurefabrikation ist bekanntlich ein Gewerbszweig, der noch mit großer Unsicherheit betrieben wird, d. h. die eine Fabrik erhält eine Zeit lang bei derselben Einrichtung und Verfahrungsart 4 bis 10 % weniger Schwefelsäure; eine andere erhält stets weniger; wieder eine andere erhält vielleicht im Durchschnitt so viel weniger, daß sie nur mit Schaden fortarbeitet, und die am besten eingerichtete verliert stets wenigstens 4 %, d. h. erhält 4 % weniger, als sie aus den angewandten Materialien erhalten sollte. Die Ursache hiervon ist, daß die jetzige Einrichtung fehlerhaft ist, was sich leicht theoretisch nachweisen läßt. Eine weitere Folge dieser schlechten Einrichtung ist, daß:

1) mehr Salpetersäure oder Chilisalpeter angewendet werden muß;

2) die Kammer ungleich geht;

3) die erhaltene Schwefelsäure nicht stets von gleicher Stärke ist;

4) Stickstoffoxyd oder salpetrige Säure enthält und daher Platintiegel angreift; und

5) daß Stickstoffoxyd entweicht ꝛc.

Eine einfache, wenig kostspielige Abänderung in der Einrichtung, die das ganze bisherige Verfahren unangetastet läßt, beseitigt alle diese Fehler, macht, daß das Maximum Säure gewonnen wird, also 4 bis 15 % mehr als jetzt; daß die erhaltene Säure weder Stickstoffoxyd noch salpetrige Säure enthält, daß statt schwefelsauren Kalis oder Natrons ein ungleich werthvollerer Stoff erhalten wird. Weitere Nachricht bei C. Leuchs u. Comp. in Nürnberg.

Im Nro. 51. der pol. Zeitung des Jahres 1846 liest man: Wichtige Verbesserung der Schwefelsäurefabrikation. Es ist so eben eine Art entdeckt worden, Schwefelsäure aus Schwefel und atmosphärischer Luft zu bereiten, wobei der Verbrauch von Salpeter oder Salpetersäure erspart, aller Schwefel in Säure umgeändert wird, und die Kammern durchaus unnöthig sind. Die großen kostspieligen Einrichtungen, welche bisher zu diesen Fabrikationen nöthig waren, sind daher in Zukunft entbehrlich, und es ist möglich, diese für die Gewerbe so wichtige Säure zu einem überaus billigen Preise zu liefern. Nähere Auskunft bei Leuchs u. Comp. in Nürnberg.

In Nro. 5. der pol. Zeitung von 1847 findet man folgende Anzeige von Leuchs in Nürnberg: Vor zwei Jahren machten wir die Schwefelsäurefabrikanten auf eine Verbesserung der Schwefelsäurefabrikation aufmerksam, welche die große Unsicherheit des bisherigen Ganges der Kammern beseitigt, im Durchschnitt 3 bis 4 Procent Schwefelsäure mehr liefert, bedeutend an Salpeter erspart und eine Säure giebt, die frei von schwefliger Säure und Stickoxyd ist, folglich die Platintiegel nicht angreift. Diese Ergebnisse werden durch eine einfache Abänderung im Brennraume bewirkt, welche auch theoretisch sehr leicht nachweisbare Fehler der bisherigen Einrichtung beseitigt.

Da nun diese Verbesserung in einigen Fabriken in England und Deutschland mit Erfolg ausgeführt ist, so können wir sie den Fabrikanten mit größter Sicherheit als vortheilhaft empfehlen; auch weil der Erfinder die ganze Summe, welche er verlangte, von England erhielt, dieselbe den deutschen Fabrikanten zu dem überaus billigen Preise von 200 Thaler Pr. Cour. ablassen, wovon 100 vorauszuzahlen sind, 100 nach erfolgter Ausführung, für welche eine Frist von 6 Monaten gestattet ist. Den Werth der Verbesserung, d. h., daß durch dieselbe bedeutende Vortheile gegen das bisherige Verfahren erhalten werden, garantiren wir.

Ein Umstand, der sich bei diesem Verfahren ergeben hat, nämlich der, daß die Bleiröhren von der salpetrigen Säure angegriffen werden, wird leicht beseitigt, wenn man dieselben vor dem Gebrauch innen und außen mit concentrirter Schwefelsäure wäscht. Es bildet sich dann eine dünne Schicht von schwefelsaurem Bleioxyd, welche das Blei vor der Einwirkung der Säure schützt.

Den Schwefelsäurefabrikanten, welche an den Auslagen für die Kessel sparen wollen, machen wir auch noch mit dem Inhalte des nachfolgenden Schreibens bekannt, mit der Bemerkung, daß die Mittheilung dieser Verbesserung ebenfalls durch C. Leuchs u. Comp. in Nürnberg erfolgen kann, wenn sich eine genügende Zahl Theilnehmer dafür meldet.

»Es ist bekannt, daß die Schwefelsäure aus den Bleikammern nach der geschlossenen Methode mit 36° B., nach der französischen mit Luftströmung mit 52° B. gewonnen wird, von den Fabrikanten für den Handel auf 60° B. in Bleipfannen, und von 60° auf 66° B. in Platinretorten

concentrirt wird. Dieses Verfahren erheischt somit bei größeren Etablissements, die Bleipfannen ungerechnet, einen Kessel, der für 100 Litres Capacität auf 12,000 Gulden zu stehen kommt; die Concentration erfordert dann bei einer täglichen Produktion von 16 bis 20 Ctr. etwa 1 Klafter Holz und 2 Arbeiter à 12 Stunden. Berechnet man Zinsen, Abnutzung der Platingeräthe, Holz und Arbeitslohn, so fällt fast 1 Gulden rheinisch, sehr gering angeschlagen, fürs Concentriren auf 100 Pfund concentrirte Schwefelsäure.«

»Die Unbequemlichkeiten dieses Verfahrens und Unmöglichkeit der Anschaffung der kostspieligen Platinapparate, mit welchen die Herren Desmoutis, Chapuis und Morin jetzt monopolisiren, machen ein Verfahren wünschenswerth, welches diese Nachtheile umgeht. Dieses wird durch ein Verfahren erreicht, das mit einem Apparate, der für 20 Ctr. tägliche Production 800 Flr., für mehr 1000 Flr. kostet, bloß $\frac{1}{5}$ des Brennmaterials erfordert und einen besonderen Arbeiter entbehrlich macht, indem die kleinen, dabei nothwendigen Handgriffe der zur Wartung der Kammern angestellte Arbeiter leicht versehen kann.«

Sechster Abschnitt.

Schwefelsäurefabrikation aus verschiedenen andern Körpern.

I. Aus Schwefelkies.

Die vor mehreren Jahren zwischen England und Sicilien obschwebenden Zwistigkeiten wegen des Schwefelmonopols haben in England vermehrte Bestrebungen hervorgerufen, den Schwefel und die Schwefelsäure unmittelbar aus den Erzen zu erzeugen, und ein wohlfeiles Material dazu bot sich in den irländischen Schwefelkiesen dar, der als ein glanzloser grauer Stein, hin und wieder gar keinen, stellenweise etwas Arsenik enthaltend, in überschwänklicher Menge vorkommt.

In Deutschland geschah dieses, wie allgemein bekannt, schon seit uralten Zeiten, indem aller deutsche Schwefel durch Destillation aus Schwefelkiesen gewonnen ist.

Director Anthon in Weißgrün macht auf diese Art der Schwefelsäuregewinnung in der encyklopädischen Zeitschrift des Gewerbewesens aufs Neue aufmerksam. Er sagt: »So lange zur Fabrikation der englischen Schwefelsäure vorzugsweise Schwefel angewendet wird, ist dieselbe noch weit von ihrem Culminationspunkte entfernt.«

Die bis jetzt vorgenommenen Versuche, diese Säure direct aus dem Kiese darzustellen, scheiterten entweder an der höchst unzweckmäßigen Construction der Oefen, oder lieferten nur da ein lohnendes Resultat, wo der Kies einen sehr geringen oder gar keinen Werth hat, oder man die Schwefelsäure als Nebensache betrachtet. Dessenungeachtet aber ist der Vortheil, den eine zweckmäßige directe Benu-

tzung der Schwefelkiese vor der Anwendung des Schwefels gewähren muß, so augenfällig, daß unter gleichen Umständen und da, wo nicht ganz besondere Lokalverhältnisse die Benutzung des Schwefels nothwendig machen, über die Wahl der Fabrikationsmethode füglich kein Zweifel Platz ergreifen kann.

Es wird dieses um so mehr einleuchten, wenn man berücksichtigt, daß man bei der Erzeugung des Schwefels aus Schwefelkies nur den dritten, häufig aber gar nur den vierten Theil des darin enthaltenen Schwefels bekommt, während bei directer Benutzung der Schwefelkies beinahe seinen ganzen Gehalt an Schwefel vollständig fahren läßt, ohne daß im letztern Falle die Kosten sich höher belaufen, als wenn man den Schwefelkies auf Schwefel bearbeitet. Es werden also wenigstens 65 bis 75 Procent von den Erzeugungskosten des Schwefels erspart. Hundert Pfund Schwefelkies, welche z. B. 10 Pfund Schwefel liefern, die auf Schwefelsäure benutzt, 30 Pfund Schwefelsäure geben, würden direct zur Fabrikation benutzt, 90 Pfund concentrirte Schwefelsäure liefern, ohne daß die Aufarbeitungskosten für den Schwefelkies im letztern Falle mehr betragen als im ersten.

Durch verschiedene Versuche hat der Berichterstatter gefunden, daß gewöhnlicher Schwefelkies durch gehöriges Rösten so weit sich entschwefeln läßt, daß sein Schwefelgehalt, der dann ohne Zweifel im Zustande von Schwefelsäure mit dem Metalloxyde zusammengetreten ist, bereits nach zwei Stunden unter 1 Procent vom Gewichte des Schwefelkieses herabgesunken ist. Bei völlig abgehaltener Luft kann selbst in sehr heftiger Hitze das Doppeltschwefeleisen (der Schwefelkies) nur höchstens die Hälfte seines Schwefels (1 Atom) fahren lassen; so wie aber dem atmosphärischen Sauerstoff der Zutritt gestattet ist, so wird bei einer selbst bedeutend niedrigeren Temperatur das in dem zu Einfachschwefeleisen gewordenen Schwefelkies enthaltene Eisen disponirt, sich zu oxydiren, in Folge dessen es, im gleichen Maße als es Sauerstoff aufnimmt, den Schwefel so gut als vollständig fahren läßt, dessen letzte Antheile jedoch, bevor sie sich trennen, in Schwefelsäure umgewandelt werden und eine entsprechende Menge basisch schwefelsaures Eisenoxyd bilden,

welches bei fortgesetzter Glühung ebenfalls seine Schwefelsäure fahren läßt.

Nach Mohr verfährt man auf folgende Weise, um aus Schwefelkiesen Schwefelsäure zu erzeugen. Der Schwefelkies wird in etwa 7 Fuß hohen Schachtöfen von beinahe parallelepipedischem Inhalte geröstet. Der Ofen wird durch glühende Schlacken vorgewärmt, dann Kies eingegeben, welcher sich durch die Wärme der Wände entzündet und nun immer fortbrennt. Da der Schwefelkies beim Rösten seine Form nicht ändert, so sinkt er auch nicht zusammen, und man hat deßhalb auf der ganzen Brust des Ofens 4 bis 5 Thüren angebracht, um das Nachsinken durch Stören befördern zu können; die rothgebrannten Steine werden unten herausgescharrt und oben neue aufgegeben.

Die Kammern gehen alle ununterbrochen, man findet nach Mohr in England weniger Schwierigkeiten als man vermuthete und freut sich, eines ausländischen Tributes quitt zu sein.

Aus dem unmittelbar neben der Bleikammer angebrachten Ofen wird das in letzterem erzeugte schwefligsaure Gas in erstere eingeleitet, wo es ganz auf die gewöhnliche Weise in Schwefelsäure übergeführt und diese demnächst durch Abdampfen concentrirt wird. In der Regel ist die solchergestalt aus Schwefelkies gewonnene Säure arsenikhaltig.

Josias Christopher Gamble zu St. Helens in der Grafschaft Lancaster ließ sich folgende Verbesserung in der Verarbeitung der Schwefelkiese auf Schwefelsäure patentiren. Nach seiner Angabe ist die Hitze, welche bei der Verbrennung des Schwefelkieses oder Kupferkieses entsteht, den Bleikammern höchst nachtheilig und verzögert auch die Schwefelsäurebildung, weßhalb er sie zum Abdampfen salziger und saurer Flüssigkeiten benutzt, wobei er auf folgende Weise verfährt.

Figur 1. Taf. III. zeigt seine Vorrichtung im Längenaufriß; Fig. 2. ist ein senkrechter Durchschnitt, woraus man die Schwefelöfen und ihre Verbindung mit der schornsteinartigen Vorkammer ersieht; Figur 3. ist ein horizontaler Durchschnitt auf der Linie 1. 2. von Fig. 1, welcher die Construction des Salpetersäurezuges oder Kanals anschaulich macht. **AA** sind vier Oefen zum Brennen von Schwefelkiesen; **B** ist der Kanal, in welchem das salpetersaure

Gas erzeugt wird, und C der Kanal, durch welchen es in die Vorkammer D zieht. Die Salpetertöpfe bringt man zu einem Ende des Kanals B hinein und zieht sie am andern heraus. Die Oeffnungen werden alle mit Thüren verschlossen, mit Ausnahme derjenigen, durch welche man die verbrannten Schwefelkiese herausschafft. Ueber dem Kanal C sind drei Kanäle E angebracht, welche in die Vorkammer ausmünden und das schwefligsaure Gas aus den Brennöfen abführen.

Bei dieser Anordnung bleiben das salpetersaure Gas und das schwefligsaure Gas von einander getrennt, bis sie in die Vorkammer eintreten, aus welcher sie in die Bleikammer F abziehen.

Die Brennöfen sind gewöhnlich umgekehrte vierseitige abgestumpfte Pyramiden, welche am Boden 15 Zoll im Durchmesser haben, oben 3 Fuß weit und 8 Fuß hoch sind; sie sind mit Thüren zum Eintragen und Umstören der Schwefelkiese versehen und haben eine Oeffnung zum Herausschaffen derselben. G ist ein gewölbter Raum, in welchem man die Oeffnungen zum Entleeren der zunächst daran befindlichen Brennöfen anbringt; eine solche Oeffnung sieht man bei H, die anderen Oefen werden an den Oeffnungen I I entleert. Die Oefen sind mit einem 10 Fuß langen Bogen überwölbt, dessen Gurten mit der Krone wagrecht aufgefüllt sind, um ein horizontales Bett für die bleierne Abdampfpfanne K zu bilden.

L und M sind zwei andere bleierne Abdampfpfannen, welche über dem Kanal E angebracht sind und mittelst Eisenstangen, welche auf den Ofenmauern aufliegen, an ihrer Stelle erhalten werden. Diese Pfannen wendet man vorzugsweise zum Concentriren der Schwefelsäure an; jede ist 10 Fuß lang und 5 Fuß breit. Man bringt schwache Säure von beiläufig 1,520 spec. Gewicht in die Pfanne M, zunächst der Kammer F, und schafft dieselbe in dem Maße als sie concentrirter wird, bis in die Pfanne K vor, wo sie auf 1,750 spec. Gewicht concentrirt wird. Die Pfanne M steht zwei Zoll höher als die Pfanne L, letztere wieder zwei Zoll höher als K. Diese Pfannen reichen vollkommen hin, um alle Schwefelsäure zu concentriren, welche man mittelst der erwähnten Brennöfen und ihrer Bleikammern erzeugen kann.

Will man bloß Soda, oder andere Salzauflösungen eindampfen, so ersetzt man die Bleipfannen durch eine einzige eiserne Pfanne.

Da die Kanäle oder Züge, durch welche das schwefligsaure Gas zieht, in Folge der Sublimation flüchtiger Metalloxyde von Zeit zu Zeit verstopft werden könnten, so ist es rathsam, an den Enden dieser Züge zunächst der Vorkammer Löcher anzubringen, um sie gelegentlich reinigen zu können.

Außer der schon oben angegebenen, als Fabrikgeheimniß offerirten Erfindung zur vortheilhaften Erzeugung von Schwefelsäure aus Schwefelkiesen haben wir noch eine ähnliche, in Verbindung mit anderen Angaben nachzutragen. In der polyt. Zeitung Nro. 22. von 1843 wird mitgetheilt: Die vor einigen Jahren versuchte Methode der directen Erzeugung der Schwefelsäure durch Verbrennung der Schwefelkiese in der Kammer hat deswegen nicht die wünschenswerthe Verbreitung gefunden, weil man selten und nur mit vieler Mühe höchstens die Hälfte des in den Kiesen enthaltenen Schwefels zu gewinnen und dessen Umwandlung in Schwefelsäure zu bewirken vermochte. Nur in England, in Gegenden, wo die Schwefelkiese nur geringen Werth haben, wird die erwähnte Art der Schwefelsäureerzeugung aus denselben noch im Großen ausgeübt und der damit verbundene Verlust an Schwefel nicht beachtet.

Neuerlich ist es jedoch einem Mineralwerks-Dirigenten in Böhmen gelungen, Verfahrungsweisen zu erzielen, wodurch bei der Manipulation mit Kiesen in der Kammer die vollständige Gewinnung alles in denselben enthaltenen Schwefels und die gleichzeitige Umwandlung desselben in Schwefelsäure bewirkt wird. Selbst in Gegenden, wo die Kiese nur einigen Werth haben, wird daher das erwähnte directe Verfahren nunmehr mit Vortheil und Ersparung der Zwischenprocesse angewendet werden können, da, wie erwähnt, aller Schwefel den Kiesen entzogen und der volle Gehalt derselben in Schwefelsäure umgewandelt wird. Mineralwerksbesitzer, welche auf diese Erfindung reflektiren, erhalten Mittheilung durch C. Leuchs und C. in Nürnberg.

Wir haben hierzu schließlich noch mitzutheilen, daß die Erzeugung von Schwefelsäure aus Schwefelkiesen auch auf den Hütten bei Goslar im großen Maßstabe betrieben wird.

Gestützt auf die oben erwähnten Versuche von **Anthon** glauben wir uns der Ansicht hingeben zu dürfen, daß ein entsprechendes Resultat bei der Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefelkiesen nie leicht wird verfehlt werden können, wenn die Kiese in Oefen mit Rosten unter genügendem Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs in dem erforderlichen Grade und lange genug geglüht werden, und man aller theuer verkauften Geheimmittel dabei völlig wird entbehren können.

II. Aus Gyps.

1. Nach Thaulow.

Die Schwefelsäure kommt, an verschiedene Basen gebunden als Vitriol, Gyps und Schwerspath, wie bekannt, häufig vor. In sehr großer Menge bietet sie sich uns im Gypse dar, und die Bereitung derselben aus diesem Material ist ohne Frage eine der vortheilhaftesten, die es geben kann, vorzüglich wenn man dazu, gestützt auf genügende praktische Erfahrung, die vortheilhaftesten Methoden wird ausfindig gemacht haben.

Die Wissenschaft in Verbindung mit der Industrie bilden heut zu Tage eine Macht, die von Hindernissen nichts weiß, und es läßt sich mit Zuverlässigkeit annehmen, daß unter Umständen diese Art der Schwefelsäurebereitung einen bedeutenden Aufschwung nehmen kann.

Die bisherigen in England und Frankreich in dieser Beziehung angestellten Versuche fallen ebenfalls in jene Zeit, wo in Folge des Schwefelmonopolstreites zwischen England und Sicilien die Preise des Schwefels sehr gestiegen waren. Sie haben bereits sehr günstige Resultate geliefert und würden, falls die oben erwähnten Zwistigkeiten nicht alsbald beigelegt worden wären, die gewisse Folge gehabt haben, daß Sicilien den größeren Theil seines Schwefelreichthums in Zukunft würde haben unverkauft behalten müssen.

Zur Gewinnung der Schwefelsäure aus Gyps hat Dr. Thaulow in Christiania folgendes Verfahren angegeben. Der Gyps wird in einer dazu passenden Retorte aus Eisen oder feuerfestem Thon bei einer höheren Temperatur mit Kohle reducirt; bei diesem Vorgange bildet sich Schwefelcalcium, welches in der Retorte zurückbleibt, und Kohlensäure, welche

in einem eigenen Reservoir aufgefangen wird. Das Schwefelcalcium wird nun durch die bei der Reduction gewonnene Kohlensäure decomponirt, indem man ersteres in Wasser rührt und in dieses die Kohlensäure leitet. Die Kohlensäure wirkt in diesem Falle nun wie eine stärkere Säure; es bildet sich nämlich bei der Decomposition des Wassers kohlensaurer Kalk, und der Schwefelwasserstoff, welcher sich entwickelt, wird in eine gewöhnliche Bleikammer geleitet, wo er sich verdichtet und Wasser und schweflige Säure bildet, welche letztere dann auf die gewöhnliche Weise zu Schwefelsäure oxydirt wird. Der Proceß gründet sich also auf die gemachte Erfahrung, daß das kohlensaure Gas das feste und in Wasser unlösliche Schwefelcalcium zersetzt und zwar so, daß sich Schwefelwasserstoff entwickelt.

Der schwefelsaure Kalk enthält 4 Atomen Sauerstoff, so daß sich bei der Reduction mit Kohle 2 Atomen Kohlensäure gegen 1 Atom Schwefelcalcium bilden. Ungeachtet bloß ein Atom Kohlensäure erfordert wird, um ein Atom Schwefelcalcium zu decomponiren, so ist doch gerade hier die Bildung der doppelten Menge Kohlensäure von Wichtigkeit, indem das Schwefelcalcium etwas schwer von der Kohlensäure zersetzt wird, und ein reichlicher Strom von Kohlensäure erforderlich ist, um die ganze Menge des Schwefelwasserstoffgases auszutreiben, welches von der Schwefelsäure des Gypses herstammt.

Nach Chevreuil wird Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure umgeändert, eine Erfahrung, die möglicherweise auch eine Anwendung in der Praxis finden könnte. So wie Schwefelwasserstoff mit kohlensaurem Kalk, oder mit Leinwand in Berührung kommt, bildet sich Schwefelsäure, welche im ersten Falle Gyps mit der Kreide darstellt; im zweiten die Leinwand zerfrißt. Man bemerkte dieses in den Bädern zu Aix in Savoyen, wo die Kalkwände der Zimmer schnell in Gyps zersetzt und mit Lehmwänden ersetzt werden mußten und die leinenen Vorhänge bald so zerfressen waren, daß sie in Staub zerfielen, obgleich das Badewasser keine sauren Dämpfe entwickelt.

Dumas brachte Leinen- oder Baumwollenzeug in Gefäße, die Schwefelwasserstoff enthalten und beobachtete Schwefelsäurebildung, so wie die Wärme auf 40 bis 50° und noch

mehr, wenn sie auf 80 bis 90° gebracht wurde und das Gas feucht war.

Maugham bedient sich zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffgases eines Apparates, der in Fig 3. A und 3. B Taf. II. abgebildet ist. A A ist ein halbcylindrisches Gehäuse, auf dessen Boden drei Röhren J L K hinlaufen, welche blind endigen und im Inneren durch Scheidewände in Kammern M M getheilt sind. In jede der Kammern öffnen sich unten zwei Röhren d und g, und jede ist mit einem Brenner b versehen. Alle Röhren d communiciren mit einer von den beiden Röhren N, in welche ein Strom Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft von einem Gasometer aus gelangt, alle Röhren g dagegen mit einer von den Röhren O, in denen sich das Schwefelwasserstoffgas befindet. Durch Hähne wird das Verhältniß beider Gase so regulirt, daß sie, wenn man das Gemenge bei b anzündet, sich vollständig zu schwefliger Säure und Wasser verbrennen. Die Produkte gelangen durch E in die mittelst einer Krümmung R sogleich wieder quer durch den Apparat laufende weite Platinröhre D, in welcher sie sich mittelst der aus N herkommenden kleinen Röhre S wieder mit Sauerstoffgas mengen und daher, da die Röhre durch die Flammen b immer im Rothglühen erhalten wird, zu Schwefelsäure verbrannt werden, die durch F in das Absorptionsgefäß G gelangt und durch H abgelassen wird. Die Brenner b b müssen daher alle nach D convergirend gestellt sein.

2. Nach Anthon.

Die Wichtigkeit, Schwefelsäure aus dem in der Natur in unermeßlichen Lagern vorkommenden schwefelsauren Kalk darzustellen, ist oft besprochen und anerkannt.

Director Anthon in Weißgrün in Böhmen hat in Heßlers encyklop. Zeitschrift seine Versuche mit einem Verfahren veröffentlicht, mittelst welchem die Schwefelsäure direct aus dem Gypse abgeschieden werden soll und das an Wohlfeilheit der Operation dem Anscheine nach das vorige übertrifft. Er wurde dabei von der Ansicht geleitet, daß es nothwendig sei, dem Gypse einen Stoff darzubieten, der, wenn auch nicht in gewöhnlicher Temperatur, doch in der Glühhitze eine größere Verwandtschaft zum Kalke habe als die Schwefelsäure. Es müßte natürlich ein solcher sein, der

gegen den Kalk die Rolle einer Säure spielte und wohlfeil sein, denn Phosphorsäure und Boraxsäure konnten, ihrer Kostspieligkeit wegen, nicht in Betracht kommen, es blieben daher nur Kieselerde und Thon übrig. Ersterer war wegen der nöthigen feinen Zertheilung auch nicht mit Vortheil anzuwenden, er wählte deßhalb Thon. Er nahm Thon, der zu Glashäfen verwendet wurde und frei von Schwefelkies und organischen Theilen war, und stellte damit folgende Versuche an.

Erste Versuche mit 6 Gemengen aus wasserfreiem Thon und wasserfreiem Gyps im trocknen Zustande.

Nro. 1.	68,5	Gyps	17	Thon.
" 2.	68,5	"	34	"
" 3.	68,5	"	51	"
" 4.	68,5	"	68	"
" 5.	68,5	"	85	"
" 6.	68,5	"	102	"

Diese Gemenge wurden einer vierundzwanzigstündigen Rothglühhitze ausgesetzt, wodurch sich das Gewicht verminderte:

bei Nro. 1.	auf	81	Gewichtstheile.
" 2.	"	92	"
" 3.	"	$100\frac{1}{2}$	"
" 4.	"	114	"
" 5.	"	132	"
" 6.	"	148	"

Es ergiebt sich also die ausgetriebene Schwefelsäure bei den einzelnen Proben in Procenten wie folgt:

bei Nro. $1 = 4\frac{5}{10}$
" $2 = 10\frac{5}{10}$
" $3 = 19$
" $4 = 22\frac{5}{10}$
" $5 = 21\frac{5}{10}$
" $6 = 22\frac{5}{10}$

woraus ersichtlich ist, daß bei Nro. 4 und $6 = 56\frac{25}{100}$ Schwefelsäure ausgetrieben werden. Nasse, nachher getrocknete Gemische von Thon und Gyps gaben dasselbe Resultat.

Bei diesen Versuchen war die Schwefelsäure aus den Verlusten beim Glühen berechnet; er wollte sich nun auch direct überzeugen und füllte einen Vitriolkolben mit gleichen

Bayerische Staatsbibliothek München

Theilen Gyps und Thon, gab in die Vorlage 4 Loth Wasser, lutirte und gab 24 Stunden heftige Rothglühhitze. — Nach Beendigung der Destillation fanden sich in der Vorlage $5\frac{3}{4}$ Loth sehr schwacher Säure von 1,093 specifisches Gewicht.

Der Kolben wurde wieder gefüllt, die Vorlage enthielt die bei der ersten Destillation erhaltene Säure. Das relative Gewicht der Säure hatte sich nach der Destillation auf $8\frac{3}{4}$ Loth, das spec. auf 1,41 gesteigert.

Durch eine dritte Destillation erhielt er 13 Loth Schwefelsäure von 1,875. Bei einer vierten stieg es auf $17\frac{1}{2}$ Loth von 1,260 spec. Gewicht; bei einer fünften endlich auf 21 Loth von 1,302 spec. Gew.

3. Nach Tilghman.

R. A. Tilghman macht ein Verfahren bekannt, Gyps und andere schwefelsaure Salze zu zerlegen, welches sich auf die zersetzende Kraft stützt, welche die Wasserdämpfe gegen rothglühende schwefelsaure Salze ausübt. Als das geeignetste unter den letztern erscheint der Gyps.

Man bringt denselben in Stücken von $\frac{1}{4}$ Zoll in eine Thonretorte, welche oben mit einem Thonrohre zum Entweichen der sauren Dämpfe, unten mit einem gleichen, zum Einströmen von Wasserdampf versehen ist; die inneren Wände des Cylinders werden mit einer Schicht von Magnesit überzogen, um die durch den Gyps oder Kalk leicht entstehenden Corrosionen derselben zu verhindern. Nachdem alle Oeffnungen des Cylinders luftdicht verschlossen sind, bringt man den letztern bis zur Rothglühhitze und läßt dann Wasserdampf hinzuströmen, welcher die Säure des Gypses als schweflige Säure frei macht und nebst geringen Spuren von Schwefelsäure mit sich wegführt; die sauren Dämpfe gehen in eine Bleikammer, in der sie auf die bekannte Weise in Schwefelsäure umgewandelt werden. Die Hitze muß anfänglich schwächer sein, damit der Gyps nicht zu schmelzen anfängt, später kann dieselbe jedoch ohne Nachtheil bis zur angehenden Weißgluth erhöht werden. Ein in dem Ableitungsrohr der sauren Dämpfe eingesetztes kleines Röhrchen dient zur Prüfung der Beschaffenheit derselben und somit zur genauen Beurtheilung des Operationsganges. Die Operation wird unterbrochen, wenn diese Dämpfe nicht mehr

Bayerische Staatsbibliothek München

bemerklich sauer sind, der Rückstand in der Retorte wird als gebrannter Kalk verbraucht.

Auf gleiche Weise kann auch schwefelsaure Magnesia zerlegt werden, deren Säure jedoch zum größten Theile nicht als schweflige Säure, sondern als Schwefelsäure entweicht. Hierbei ist die Vorsicht nöthig, die Glühhitze, namentlich zu Anfang des Processes, nur bis zur schwachen Rothgluth zu treiben, damit das Salz nicht schmilzt; diese Temperatur reicht übrigens vollkommen zur Zersetzung hin, da die schwefelsaure Magnesia sich viel leichter zerlegen läßt als Gyps; als Nebenprodukt erhält man in diesem Falle gebrannte Magnesia.

Auch schwefelsaurer Baryt und Strontian lassen sich auf die angegebene Weise benutzen; für diese beiden Materien wendet Tilghman Flammenöfen an, da die zurückbleibenden Oxyde derselben, insbesondere der Baryt, die Thoncylinder bei der zur Zersetzung erforderlichen Temperatur stark angreifen. Man hat hierbei darauf zu achten, daß die in den Ofen gehenden gasförmigen Verbrennungsprodukte immer freien Sauerstoff enthalten, damit sie keinen reducirenden Einfluß auf die erhitzende Masse ausüben. Die beim Zutreten von Wasserstoff entstehenden sauren Dämpfe werden zugleich mit der luftförmigen Produktion der Verbrennung in die Bleikammer geleitet.

Schwefelsaures Kali und Natron können nicht mit Vortheil auf die bemerkte Weise behandelt werden, da die Basen dieser Salze sich in der Hitze zu stark verflüchtigen, dieser Uebelstand läßt sich jedoch durch Zusatz von Thonerde beseitigen. Die calcinirte Masse liefert dann beim Auslaugen eine Lösung von Kali-Thonerde, welche durch eingeleitete Kohlensäure in kohlensaures Kali und Thonerde umgewandelt wird.

III. Aus Schwerspath.

Der schwefelsaure Baryt oder Schwerspath enthält nur 13 Procent Schwefelsäure und ist theurer als der Gyps, welcher davon 46 Procent enthält. Hieraus erhellt, daß er weit weniger vortheilhaft zur Darstellung von Schwefelsäure verwendbar ist als Gyps und daß nur besondere Fälle seine Anwendung zu diesem Zwecke als rathsam können erscheinen lassen.

Die Zersetzung des Schwerspaths unter Anwendung von Wasserdämpfen ist schon im vorigen Abschnitte gelehrt. Ein älteres Verfahren zur Darstellung kohlensaurer Baryterde bestand darin, fein gepulverten Schwerspath mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichts Kohlenpulver zu mischen, zu glühen und dadurch in Schwefelbaryt umzuwandeln. Der letztere wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung geklärt und so lange mit kohlensaurem Kali oder Natron versetzt, als noch kohlensaure Baryterde in Gestalt eines weißen Pulvers niederfällt, wobei der Schwefel sich mit dem Kali oder Natron verbindet.

Diese Methode ist natürlich nicht anwendbar, wenn es sich um Abscheidung des Schwefels behufs der Schwefelsäurebereitung handelt. Zu diesem Zwecke müßte man die Lösung des Schwefelbaryts so lange mit Salzsäure versetzen, bis aller Schwefel in Gestalt von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden ist, welches auf die bekannte Weise in Schwefelsäure umzuwandeln wäre.

Die Salzsäure empfiehlt sich zu diesem Zwecke ihrer Wohlfeilheit wegen, da sie in Sodafabriken in solchen Massen gewonnen wird, daß sie fast nicht abzusetzen ist.

Der Engländer Woolrich giebt neuerlich folgendes Verfahren an. Man mengt 6 Gewichtstheile gemahlenen Schwerspath mit 1 Theil fein gepulverter Holzkohle oder Coaks, erhitzt das Gemenge in einer Retorte zwei Stunden lang zum Rothglühen, wobei das entwickelte kohlensäurereiche Gas durch eine Röhre fort und zwar durch dieselbe Flüssigkeit geleitet wird, welche man durch Auslaugen der geglühten Masse von einer vorigen Operation mit Wasser erhalten hat und welche Schwefelbaryum aufgelöst enthält. Es wird kohlensaurer Baryt niedergeschlagen und Schwefelwasserstoffgas entweicht.

IV. Aus Schwefelnatrium und Schwefelcalcium.

Diese beiden Arten der Schwefelsäurebereitung eignen sich vorzugsweise zum gemeinschaftlichen Betriebe mit der Sodafabrikation und geben ein Mittel an die Hand, die zur Darstellung von Glaubersalz aus Kochsalz verbrauchte Schwefelsäure rückwärts wieder zu gewinnen. Es sind auf diese Methoden, die bei der Sodafabrikation verbrauchte Schwefelsäure rückwärts wieder zu gewinnen, zur Zeit des mehrfach erwähnten Schwefelmonopolstreites in England mehrere Pa-

tente genommen, welche einfach darauf hinausgehen, das bei der Sodafabrikation gewonnene Schwefelcalcium in kohlensauren oder salzsauren Kalk und Schwefelwasserstoff zu zerlegen. Man umgeht jedoch diesen Weg, wenn man Schwefelnatrium direct mit Kohlensäure zerlegt.

Auch die Schwefelsäuregewinnung aus Schwerspath, welche im vorigen Abschnitte gelehrt wurde, kann mit der Sodafabrikation verbunden werden, wenn man Glaubersalz mit kohlensaurem Baryt zerlegen will. Wir verweisen zu diesem Zwecke zur näheren Verständlichung des Folgenden zuvor auf folgende, beim Verleger dieses erschienene Schriften: »H. Vordemann Handbuch der Sodafabrikation. Quedlinburg 1845.« — »Dessen Neueste Erfindungen in der Sodafabrikation. Ebendaselbst 1849.«

Löst man durch Reduction von Glaubersalz mit Kohle erhaltenes Schwefelnatrium in Wasser auf und läßt die Lösung mit Kohlensäure durchströmen, so resultiren kohlensaures Natron und Schwefelwasserstoffgas. Arbeitet man nach dem Verfahren von Leblanc, so bleibt beim Auslaugen der rohen Soda ein Rückstand von Schwefelcalcium, kohlensaurem Kalk, Aetzkalk und Kohle, den man in der Regel wegwirft, aber mit Vortheil auf Schwefelsäure benutzen kann, da er gegen 50 bis 60 Procent Schwefel enthält. — Man zersetzt ihn nämlich mit Salzsäure oder Kohlensäure, wobei Schwefelwasserstoff und kohlen- oder salzsaurer Kalk gewonnen werden.

Das Schwefelwasserstoffgas, in der Bleikammer verbrannt, giebt schweflige Säure und diese durch auf die bekannte Weise Oxydation Schwefelsäure. Zerlegt man mit Salzsäure, so gewinnt man salzsauren Kalk, der als Düngmaterial zu verwerthen ist.

Siebenter Abschnitt.

Reinigung der Schwefelsäure.

Die Verbesserungen, welche in neuester Zeit in der Schwefelsäurefabrikation Platz ergriffen haben, beziehen sich erstens, wie schon aus einem der früheren Abschnitte erhellt, auf eine Ersparniß an Salpeter oder salpetersauren Salzen, dann aber besonders auf die Reinigung derselben von fremden Beimischungen, als Stickstoffverbindungen, Salpetersäure u. s. w, wobei meistens schon bei der Fabrikation Bedacht genommen wird, indem man dann eine nachherige Reinigung erspart.

Hierauf werden sich denn auch die ferneren Verbesserungen der Schwefelsäurefabrikation, die Anwendung einfacherer Apparate etwa ausgenommen, indem die Benutzung des Schwefels selbst, wie aus den früheren Angaben bekannt ist, eine so vollkommene würde, daß die Menge der daraus erzeugten Schwefelsäure, bei rationellem Verfahren, so genau mit dem Quantum, welches sich der Theorie nach überhaupt aus demselben produciren läßt, übereinstimmt, als es bei einer Fabrikation im Großen nur immer verlangt werden kann.

Was die Prüfung der Schwefelsäure auf verschiedene Verunreinigungen anlangt, deren hier füglich nochmals Erwähnung geschehen muß, so verweisen wir dieserhalb auf den zweiten Abschnitt von den Eigenschaften der Schwefelsäure.

Wir wollen nun im Folgenden die verschiedenen Methoden angeben, die Schwefelsäure von den meisten vorkommenden und nachtheiligsten Beimischungen zu reinigen.

I. Von Salpetersäure und Stickstoffverbindungen.

Die eben bezeichneten Beimischungen kommen bei der Schwefelsäure am häufigsten vor, indem sie durch die Fabrikation, bei nicht vollkommnem Verfahren, in dieselbe übergehen. Es sind dieselben die Hauptursache der Zerstörung der Platinkessel, welche zur Concentration benutzt werden; andererseits auch hat die technische Anwendung von mit Salpetersäure verunreinigter Schwefelsäure in mehreren Fällen wesentliche Nachtheile.

Wendet man salpetersäurehaltige Schwefelsäure zum Auflösen von Indigo an, so werden durch die Salpetersäure einige Theile des Indigs zersetzt, indem sich gewisse gelbe Substanzen, Zersetzungsprodukte, erzeugen, was bei Anwendung reiner Schwefelsäure nie der Fall ist. Eben so ist die salpetersäurehaltige Schwefelsäure zum Reinigen des Rüböls nicht so geeignet, und wollte man Salzsäure durch Zerlegungen, Kochsalz mit Schwefelsäure bereiten, so würde man, bei Anwesenheit von Salpetersäure in der letztern, eine Salzsäure erhalten, die durch Königswasser verunreinigt ist.

Ein Gehalt an Salpetersäure läßt sich bei der im Handel vorkommenden Schwefelsäure vermuthen, wenn sie völlig farblos ist. Es ist nämlich bei der Fabrikation kaum zu vermeiden, daß sich nicht die Säure durch zufällig hineingerathene Staubtheilchen ein wenig bräunlich färbt. Ist aber Salpetersäure in ihr vorhanden, so zerstört diese durch Oxydation die bräunliche Farbe, so daß mithin das Vorhandensein dieser Farbe ein ziemlich sicheres Kennzeichen der Abwesenheit von Salpetersäure abgiebt. Es kann natürlich hieraus keineswegs gefolgert werden, daß farblose Schwefelsäure immer Salpetersäure enthalten müsse, indessen kann umgekehrt bei dem Ankaufe sicher vorausgesetzt werden, daß bräunliche Schwefelsäure nie Salpetersäure enthält.

Fertige Schwefelsäure kann man durch ein einfaches Verfahren von Salpetersäure befreien. Man erhitzt die salpetersäurehaltige Schwefelsäure in einem Kolben bis nahe auf ihren Siedepunkt und setzt ihr eine sehr kleine Menge Zucker oder Stärkemehl hinzu, wodurch sie sich sogleich braun färbt. Ist Salpetersäure vorhanden, so verschwindet nach einiger Zeit diese Farbe vollständig, worauf man einen neuen Zusatz von Stärke giebt, und mit dieser Behandlung

so lange fortfährt, bis die bräunliche Farbe nicht mehr verschwindet.

Da Schwefel durch Sieden mit Salpetersäure in Schwefelsäure übergeht (s. oben), so würde man durch Zusatz von etwas Schwefel denselben Zweck erreichen, wobei jedoch mit Vorsicht verfahren werden muß und nicht zu viel desselben hinzugesetzt werden darf, indem sich sonst auch schweflige Säure bildet.

Eine Destillation der mit Salpetersäure oder Stickstoffoxyd verunreinigten Schwefelsäure genügt insofern nicht, als dabei sehr oft salpetrige Säure mit übergeht, welches jedoch durch Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul vermieden werden kann.

Nach Prof. Pelouze kann man die Reinigung der Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen sehr einfach und wohlfeil durch Ammoniak bewirken, indem dieses durch seinen Wasserstoff die verschiedenen in der Schwefelsäure enthaltenen Stickstoffverbindungen zersetzt.

Adolph Rose will zwar gefunden haben, daß *bloßes* Erhitzen der Schwefelsäure dieselbe von Stickstoffoxyd *und* Salpetersäure befreit. Destillirt man nämlich so lange, bis Schwefelsäure übergeht, bei mit sehr viel Salpetersäure verunreinigter aber, bis die zurückbleibende Säure 1,84 spec. Gew. hat, so soll sich diese frei von Stickstoffoxyd und Salpetersäure zeigen; indessen dürfte die Reinigung durch Ammoniak zuverlässiger und sicherer sein. Wenn die Schwefelsäure auch noch so stark durch Stickstoffverbindungen verunreinigt ist, so kann man sie durch ein halbes Proc. ihres Gewichts schwefelsaures Ammoniak vollkommen reinigen und in den meisten Fällen sollen schon 0,001 — 0,002 ihres Gewichtes hinreichen.

Durch eine leicht ausführbare Probe kann man genau erfahren, mit wie viel schwefelsaurem Ammoniak die verunreinigte Säure versetzt werden muß, damit sie von diesen Substanzen, welche ihre Verunreinigung bewirken, befreit wird. Man braucht nur in die zur Concentration der Schwefelsäure dienenden Bleikessel 0,002 — 0,003 ihres Gewichtes schwefelsaures Ammoniak zuzusetzen, so löst sich dieses Salz auf, die Stickstoffverbindungen werden zersetzt und die Operation geht wie gewöhnlich von statten. Bleibt etwas Ammoniak in der Säure zurück, so schadet dieses gar

nichts; andererseits auch sind die Kosten dieser Reinigung bei dem gegenwärtigen Preise des schwefelsauren Ammoniaks höchst unbedeutend.

Aus diesem Grunde kann man sich der Schwefelsäure auch bedienen, um reines Stickstoffgas darzustellen. Läßt man nämlich von gewöhnlicher Schwefelsäure Stickstoffoxydgas ansaugen, versetzt sie dann mit schwefelsaurem Ammoniak und erwärmt gelinde, so entwickelt sie reines Stickgas.

Nach dem **Journ. de Pharm. et de Chim. T. 1. p. 537** stellt man salpetersäurefreie Schwefelsäure dar, indem man rohe Schwefelsäure mit Schwefelblumen kocht, alsdann Chlor einleitet, um die gebildete schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen und zuletzt zur Entfernung des Chlorüberschusses und der erzeugten Salzsäure zum Sieden erhitzt.

Nach *Mallet's* **Dict. des arts et manufactures** ist es bei der Fabrikation der Schwefelsäure einfacher, die Stickstoffverbindungen durch schweflige Säure zu entfernen, was gewöhnlich auf die Weise geschieht, daß man die Schwefelsäure in Tropfen zertheilt in einer Bleikammer (Dentrificator) herabfallen läßt, während durch diese Kammer ein Strom von schwefligsaurem Gase circulirt. Zur ökonomischen Benutzung der zuletzt übrig bleibenden salpetrigen Säure leitet man die während der Passage durch die Bleikammer nicht condensirten Gase, ehe sie in die Luft entweichen, durch einen bleiernen, mit Kokesstücken angefüllten Cylinder, durch welchen ununterbrochen Schwefelsäure herabtröpfelt. Die der letztern begegnende salpetrige Säure wird auf diese Weise größtentheils absorbirt und tritt dann in dem Dentrificator abermals mit schwefliger Säure in Verbindung und beginnt demnach ihren Kreislauf durch die Kammer zum zweiten Male.

Man ist nach ihm auf diese Weise dahin gelangt, den Schwefel mit nur 4 Procent seines Gewichtes Salpetersäure vollständig in Schwefelsäure umzuwandeln, und hiernach über die Hälfte der Salpetersäure, im Vergleiche zu dem gewöhnlichen Verfahren, welches 8 bis 10 Procent davon erfordert, zu ersparen.

II. Reinigung der Schwefelsäure von Arsenik.

a) Nach Philipp und Anthon.

Obgleich schon oben in dem Abschnitte von den Eigenschaften der Schwefelsäure eine Methode, dieselbe auf einen Arsenikgehalt zu prüfen, angegeben ist, so halten wir es, bei der Wichtigkeit des Gegenstandes, doch nicht für überflüssig, an der hier geeigneten Stelle noch ein anderes anzugeben, welches von Reinsch im Nürnberger Corresp. vorgeschlagen ist, das wir mit seinen eigenen Worten folgen lassen.

In neuerer Zeit finden die Mineralsäuren mannichfache Anwendung in der Oekonomie und Haushaltung, und ist es deßhalb von großer Wichtigkeit, ein Mittel zu besitzen, durch welches Jeder, der auch gar keine Kenntnisse von Chemie hat, geschweige die nöthige Fertigkeit besitzt, die complicirten Apparate zur Ermittelung des Arseniks zu handhaben, auf eine leichte Weise sich jene Ueberzeugung verschaffen kann. Ein solches besteht in Folgendem: Man nimmt ein halbes Loth auf einen Arsenikgehalt verdächtige Salzsäure, vermischt sie in einem Gläschen mit dem gleichen Gewicht Wasser und stellt einen Streifen blank gescheuertes Kupferblech hinein, und bringt es hierauf vorsichtig über der Lichtflamme zum Kochen. War auch nur eine Spur Arsenik in der Säure enthalten, so bedeckt sich das Kupfer sogleich mit einer eisengrauen, metallischen Arsenikhaut; war kein Arsenik vorhanden, so bleibt das Kupfer vollkommen blank.

Bei der Prüfung von Schwefelsäure verfährt man auf folgende Weise: Man füllt zuerst zwei Theile Wasser in das Gläschen, dann einen Theil Schwefelsäure, welchen man nach und nach zusetzt, bringt das Kupfer hinein, erhitzt es zum Kochen und setzt dann noch einige Tropfen arsenikfreier Salzsäure hinzu. War Arsenik in der Schwefelsäure, so wird das Kupfer sogleich wieder eisengrau überzogen.

Auf diese Weise will Reinsch gefunden haben, daß in der käuflichen Salzsäure oft $\frac{1}{5}$, in der englischen Schwefelsäure $\frac{2}{5}$ Procent Arsenik enthalten waren.

Herr Director Anthon in Weisgrün in Böhmen macht in den Mittheilungen des böhmischen Gewerbevereins folgende interessante Abhandlung über den Arsenikgehalt der Schwefelsäure bekannt.

So sehr es von der einen Seite Thatsache ist, daß

viele englische oder sogenannte weiße Schwefelsäure (im Gegensatz von der braunen oder rauchenden) arsenikhaltig im Handel vorkommt, was bei der letztern Sorte bis jetzt noch nicht beobachtet wurde, so sehr sollten es sich unsere Sanitätsbehörden angelegen sein lassen, auch diesem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit zuzuwenden; denn es liegt außer allem Zweifel, daß eine solche Verunreinigung der Schwefelsäure sehr gefahrbringend werden kann. So findet z. B. die Schwefelsäure bei vielen technischen und chemischen Operationen vielfältige Anwendung, wobei sich häufig Wasserstoffgas entwickelt, in welchem Falle das letztere dann immer einen Gehalt von Arsenikwasserstoffgas besitzt, sobald die angewandte Schwefelsäure arsenikhaltig war.

Wie schrecklich giftig aber das Arsenikwasserstoffgas auf den menschlichen Organismus einwirkt, ist bekannt, und Beispiele wirklicher Vergiftung gehören nicht zu den Seltenheiten. So wurde, um ein specielles Beispiel anzuführen, Gehlen ein Opfer dieses Giftes — und wenn dieses einem gelehrten und praktischen Chemiker, wie Gehlen doch war, geschehen konnte, wie viel leichter kann es nicht einem schlichten Handwerksmann geschehen.

Außerdem aber ist es auch nichts Seltenes, daß von gewissenlosen Fabrikanten die Schwefelsäure direct zur Verfälschung des Essigs angewendet wird, wobei von den Verfälschern gerade vorzugsweise die englische Schwefelsäure, wegen ihrer Farb- und Geruchlosigkeit gewählt wird.

Von der Wichtigkeit des Gegenstandes überzeugt, hat Reuben Philipps kürzlich in dem zu London erscheinenden Chemist, Nro. 36. S. 588 eine Vorschrift mitgetheilt, die Schwefelsäure von ihrem etwaigen Arsenikgehalte zu befreien. Es besteht dieses Verfahren, welches ich bereits vor fünf Jahren in Anwendung brachte, in der Anwendung des Schwefelbaryums und beruht darauf, daß das Schwefelbaryum von Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, daß sich Schwefelarsenik in Schwefelsäure nicht auflöst, und der Baryt mit Schwefelsäure eine in freier Schwefelsäure ebenfalls unlösliche Verbindung, den schwefelsauren Baryt liefert. Wenn demnach der arsenikhaltigen Schwefelsäure Schwefelbaryum zugesetzt wird, so zersetzt sich das letztere, indem sich einerseits schwefelsaurer Baryt, und andererseits durch den freigewordenen Schwe-

felwasserstoff Schwefelarsenik bildet, welche beide sich, als in Schwefelsäure unauflöslich niederschlagen.

Philipps begeht jedoch den Fehler, daß er das Schwefelbaryum im festen Zustande anwendet, wodurch der Uebelstand herbeigeführt wird, daß wenn der Schwerspath, aus welchem man sich das Schwefelbaryum dargestellt hat, Eisenoxyd, oder ein anderes Metalloxyd enthält, welches durch Schwefelwasserstoffgas aus seinen sauren Auflösungen nicht niedergeschlagen wird und mit Schwefelsäure ein auflösliches Salz bildet, dieses in die vom Arsenik befreite Schwefelsäure übergeht und sie so verunreinigt.

Aus diesem Grunde befolgt man daher auch zweckmäßiger den von mir eingeschlagenen Weg, nämlich das Schwefelbaryum in Auflösung anzuwenden, wobei man auf folgende Weise verfährt. Die aus der Bleikammer kommende Schwefelsäure wird, bevor man sie in die Abdampfpfannen bringt, in bleierne Kasten gelassen und allmählich so lange unter beständigem Umrühren mit Schwefelbaryumlösung versetzt, als noch auf Zusatz einer frischen Menge ein gelber Niederschlag entsteht. Ist endlich der Zeitpunkt eingetreten, bei welchem ein erneuerter Zusatz von Schwefelbaryumlösung keinen gelben, sondern einen rein weißen Niederschlag erzeugt, und ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff der Schwefelsäure anzuhaften anfängt, so ist dieses ein Beweis, daß die Schwefelsäure auch nicht mehr eine Spur von Arsenik aufgelöst enthält, was nicht der Fall ist, so lange sie noch keinen bleibenden Geruch nach Schwefelwasserstoffgas angenommen hat. Da hierbei die Schwefelsäure sich nur langsam klärt, nämlich binnen 12 bis 36 Stunden und es also manchem zu zeitraubend sein dürfte, jedesmal das Klarwerden abzuwarten, um zu sehen, ob ein neuer Zusatz von Schwefelbaryumlösung immer noch einen gelben Niederschlag hervorbringe, so kann man in diesem Falle dieses Kennzeichen auch außer Acht lassen und sich bloß an den Geruch nach Schwefelwasserstoff halten, der sich jedesmal beim Zusatz von Schwefelbaryumlösung entwickelt. Sobald dieser der Schwefelsäure etwa eine halbe Stunde trotz öfteren Umrührens anhaften bleibt, so ist die Säure ganz vollkommen frei von Arsenik.

Die nöthige Schwefelbaryumlösung bereitet man sich am billigsten dadurch, daß man entweder fein pulverisirten

natürlichen schwefelsauren Baryt, oder künstlich als Nebenprodukt erhaltenen mit 30 Procent Holzkohlen oder Coakspulver, oder ungefähr 40 bis 45 Procent frischem Steinkohlenpulver innig mischt, anfeuchtet und so viel zerkochter Erdäpfel oder Mehlkleister zusetzt, als nöthig ist, um aus dem Gemische eine gerade knetbare Masse zu bilden. Diese kann dann zur Beförderung des Trocknens allenfalls noch gepreßt werden, worauf man daraus nuß- bis handgroße Stücke formt, in Töpfe füllt, zulutirt, und sie während eines Brandes im Töpfer-, Ziegel- oder Porzellan-Ofen brennt. Nach dem Erkalten werden die grauen Klumpen, vor dem Zutritt der Luft geschützt, aufbewahrt, und immer nur so viel davon genommen, als man gerade zu verbrauchen gedenkt. Diese Menge wird dann, grob pulverisirt, mit der sechs- bis achtfachen Menge Wasser unter Umrühren 5 bis 10 Minuten gekocht, filtrirt und mit der durchlaufenden gelben Auflösung sogleich die arsenikhaltige Schwefelsäure versetzt.

Bei dieser Gelegenheit ist auch eine irrige Angabe von Philipps zu berichtigen. Es sagt derselbe nämlich, daß sich als bestes Verhältniß bei vorstehendem Verfahren auf 99,4 Theile der arsenikhaltigen Schwefelsäure 84,8 Theile Schwefelbaryum ergeben haben. Wäre diese Angabe richtig, so hätte die Schwefelsäure von Philipps nahe 49,6 Procent Arsenik enthalten müssen. Es muß also jene Angabe, welche offenbar weder von einem Druck- noch Schreibfehler herrühren kann, durch ganz falsche Voraussetzungen und ohne daß Philipps je eine arsenikhaltige Schwefelsäure gereinigt hat, entstanden sein. Was dagegen das richtige Verhältniß von Schwefelbaryum gegen die Schwefelsäure anbelangt, so wird von ersterem in den meisten Fällen, selbst der hundertste Theil, von jener Menge, welche Philipps vorschreibt, noch zu viel sein.

Ferner ist noch zu bemerken, daß die vorstehend besprochene Methode, die Schwefelsäure von Arsenik zu befreien, im Allgemeinen insofern mangelhaft ist, als sie einen Verlust von Schwefelsäure bedingt, welcher mit der Größe des Arsenikgehalts und des Gehaltes an salpetriger und Salpetersäure in der aus den Bleikammern kommenden Schwefelsäure im Verhältniß steht; außerdem aber dadurch noch

vergrößert wird, daß das Schwefelbaryum auch immer eine namhafte Menge Aetzbaryt enthält.

Diese berührten Uebelstände können jedoch durch Anwendung von Schwefelwasserstoff zu dem fraglichen Zwecke anstatt des Schwefelbaryums vermieden werden, weßwegen es auch, wenigstens für jene Fabrikanten, denen Schwefelwasserstoffgas vielleicht als Nebenprodukt zur Verfügung steht, vortheilhafter sein dürfte, dieses zur Befreiung ihrer Schwefelsäure von Arsenik anzuwenden.

b) Ueber den Arsenikgehalt der Schwefelsäure und ein Verfahren, dieselbe während ihrer Fabrikation zu reinigen. Nach Schnedermann.

Im achtunddreißigsten Bande des Archivs der Pharmacie machte Herr Dr. Meurer auf den starken Arsenikgehalt der auf der Okerhütte bei Goslar fabricirten Schwefelsäure aufmerksam und warnte vor deren Ankauf. Um dieselbe Zeit hatte bereits das Königl. Hannoversche Bergamt zu Goslar dieselbe Entdeckung gemacht und den Verkauf der Säure einstellen lassen.

Zugleich haben Versuche zur Ausmittelung eines Reinigungsverfahrens Veranlassung gegeben, wodurch die Schwefelsäure derselben Fabrik jetzt so vollkommen gereinigt wird, daß nach Dr. Schnedermann's, im Laboratorio zu Göttingen angestellten Versuchen in 10,000 Pfund derselben nur noch $\frac{3}{10}$ Pfund Arsenik, also bei weitem weniger, als in allen übrigen Sorten des Handels angetroffen werden und welches zu der Hoffnung berechtigen soll, daß es nach ferner fortgesetzten Bemühungen gelingen werde, auch diese kleine Verunreinigung noch zu entfernen.

Das auf der Okerhütte bei Goslar befolgte Verfahren wird nicht angegeben; wir halten es deßhalb für zweckmäßig, ein von Dugasquier zu diesem Zwecke ausgemitteltes aufzuführen, welches wir mit seinen eigenen Worten wiedergeben. Arsenikhaltige Schwefelsäure wird hauptsächlich in solchen Schwefelsäurefabriken erzeugt, welche das schwefligsaure Gas durch Rösten von Schwefel oder Kupferkies gewinnen, mit welchen häufig Schwefelarsenik vorkommt. Bedenkt man nun, welche bedeutende Massen arsenikhaltiger Schwefelsäure täglich zur Bereitung von Salpetersäure, Salzsäure, Phosphor, Glaubersalz, künstlicher Soda, schwefelsaurem Quecksilber und mittelbar also die Quecksilberchlo-

ride, zum Scheiden des Silbers, zur Fabrikation von Stearinkerzen, Aether, Stärkezucker, zum Reinigen von Oelen angewendet wird, so muß es sehr wünschenswerth erscheinen, ein technisches, das heißt, ein wenig kostspieliges und leicht ausführbares Verfahren zu besitzen, um die arsenikhaltige Schwefelsäure schon während ihrer Fabrikation zu reinigen.

Der Arsenik ist in der Schwefelsäure immer als Arseniksäure vorhanden, welche offenbar durch die Einwirkung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf die arsenige Säure entsteht, die sich zugleich mit der schwefligen Säure beim Verbrennen der Schwefelkiese bildet.

Der Gehalt einer Schwefelsäure an Arsenik ist natürlich nach dem Arsenikgehalt der angewandten Schwefelkiese oder des Rohschwefels verschieden.

Als ich von einer großen Anzahl Schwefelsäureproben aus derselben Fabrik den Arsenikgehalt bestimmte, fand ich durchschnittlich im Kilogramm Säure von 50 — 54° B. beiläufig 1 Gramm Arseniksäure; Säure von 60° B. 1,35 bis 1,4 Gramm.

Ich habe zum Reinigen der arsenikhaltigen Schwefelsäure im Großen drei Mittel versucht: 1) Salzsäure, 2) Schwefelwasserstoff und 3) Schwefelalkalien. Nur letztere lieferten mir vollkommen genügende Resultate *) und unter ihnen verdient das Schwefelbaryum unzweifelhaft den Vorzug.

Das Schwefelbaryum ist erstens sehr leicht zu bereiten durch Glühen von schwefelsaurem Baryt (Schwerspath mit Kohle); in Frankreich kosten 50 Kilogramm bereits gepulverter Schwerspath nur 5 bis 6 Franken. Alsdann gewährt das Schwefelbaryum im Vergleich mit anderen Schwefelkalien den großen Vortheil, daß bei seiner Anwendung nichts Fremdartiges in der Schwefelsäure zurückbleibt.

Es verwandelt sich nämlich in Berührung mit der Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt, welcher sich vollständig niederschlägt, da er in einer nicht ganz concentrirten

---

*) Schwefelwasserstoffgas, wenn es lange genug durch verdünnte Schwefelsäure geleitet wird, verwandelt die darin enthaltene Arseniksäure vollständig in unauflöslichen Schwefelarsenik.

Schwefelsäure vollkommen unauflöslich ist. Man braucht sich daher nicht zu scheuen, der Schwefelsäure Schwefelbaryum in Ueberschuß zuzusetzen, weil es sogleich und vollständig als schwefelsaurer Baryt gefällt wird, während bei Anwendung von Schwefelkalium, Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium, nothwendig um so mehr schwefelsaures Kali, Natron oder Kalk in der Schwefelsäure zurückbleiben würde, je mehr Schwefelkali man ihr zugesetzt hätte.

Man verwendet die arsenikhaltige Schwefelsäure, wenn sie aus den Bleikammern kommt, wo sie 50 bis 55° an Beaumés Aräometer zeigt; wenn sie concentrirter ist, läßt sich der Arsenik nicht so leicht daraus abscheiden. Sie wird in große bleierne Behälter gebracht und wenn sie kalt ist, mittelst Wasserdampf auf 72 bis 80° R. erwärmt, weil bei dieser Temperatur das Schwefelbaryum schneller wirkt.

Uebrigens würde die arsenikhaltige Schwefelsäure auch ohne diese Vorsichtsmaßregel rein werden, weil man warten muß, bis sich der Schwefelarsenik und schwefelsaure Baryt abgesetzt haben, und eine längere Zeit die erhöhte Temperatur zur vollständigen Zersetzung der Arseniksäure ersetzen kann. Jedenfalls muß man aber mit einem brennenden Lichte das Schwefelwasserstoffgas anzünden, welches sich in dem Augenblick, wo das Schwefelbaryum mit der Schwefelsäure vermischt wird, in Menge entwickelt.

Man sollte krystallisirtes Schwefelbaryum anwenden und nicht eine Auflösung desselben, weil jenes nicht so schnell zersetzt wird, folglich weniger Schwefelwasserstoff verloren geht und auch weniger Schwefelbaryum zur vollständigen Fällung des Arseniks erforderlich ist. Uebrigens ist es sehr leicht, das Schwefelbaryum krystallisirt zu erhalten.

Die Menge des anzuwendenden Schwefelbaryums hängt natürlich von dem Arsenikgehalt der Schwefelsäure ab; denselben muß man aus diesem Grunde durch Versuche im Kleinen ausmitteln, ehe man im Großen arbeitet. Nach meiner Erfahrung reichen zwei bis höchstens drei Kilogramm Schwefelbaryum hin, um 1000 Kilogr. arsenikhaltige Schwefelsäure vollkommen zu reinigen.

Man braucht die Schwefelsäure keineswegs zu filtriren, um den schwefelsauren Baryt und Schwefelarsenik davon abzusondern; es genügt, sie nach der Operation, beiläufig

24 Stunden lang ruhig stehen zu lassen und sodann mittelst eines Hebers zu decantiren.

Das beschriebene Verfahren wird bereits im Großen in einer Phosphorfabrik angewendet, wo man stets 600 Kilogr. Schwefelsäure auf einmal danach behandelt.

III. Darstellung der rectificirten Schwefelsäure.

Die käufliche rohe Schwefelsäure ist zum Arzneigebrauche, so wie zur Anwendung wissenschaftlicher Versuche, wie aus der zweiten Abtheilung des ersten Abschnittes bereits bekannt ist, nie rein genug, sondern muß zu diesem Zwecke durch Destillation rectificirt werden. Diese Operation erfordert wegen des durch die sich abscheidenden Salztheile veranlaßten stoßweisen Aufkochens der Säure große Umsicht und vorsichtige Leitung, indem sonst leicht die Retorte zerbricht oder der Hals abgesprengt wird.

Zur Vermeidung dieses Uebelstandes wählt man weite Retorten und Vorlagen, und bringt in die ersteren gewundene Platindrähte oder etwas zerstoßenes Glas. Dabei gebraucht man die Vorsicht, die Retorten so in die Sandkapellen zu legen, daß sich an dem Boden viel Sand befindet, nicht so an den Seitenwänden, wodurch vermieden wird, daß das Sieden vom Boden ausgeht. Das zuerst Uebergehende wird als mit Salpetersäure (wenn diese nicht auf die vorhin beschriebene Weise schon entfernt war) verunreinigt, besonders aufgefangen und nur drei Viertel des Gewichts abdestillirt.

Die früher in den Apotheken übliche Methode der Rectification beschreibt der erfahrene W e s t r u m b wie folgt. Man koche einige Pfund Schwefelsäure in einer gläsernen Retorte, die in einer Sandkapelle liegt und mit einer bloß vorgeschobenen Vorlage versehen ist, bis sie eine vollkommen weiße Farbe hat.

Von dieser Säure gieße man vermittelst eines langen Glastrichters 10 bis 12 Unzen in eine Retorte von 18 Unzen Inhalt, lege diese in einen Schmelztiegel auf etwas Sand und bedecke sie damit. Den Tiegel stelle man in einen gut ziehenden Windofen und zwar so, daß er mit dem Rande auf der einen Wand des Ofens ruht, und lege nun eine geräumige Vorlage ohne alle Verklebung an die Retorte. Dann legt man Feuer in den Ofen, bringt den unteren

Theil des Tiegels nach und nach zum Glühen und erhält die Hitze in dieser Stärke, bis alles Flüssige übergetrieben worden.

Während der Destillation muß man äußerst vorsichtig mit dem Feuer verfahren und es nie so stark machen, daß der Kolben mit Dämpfen erfüllt wird; denn folgen Tropfen und Dämpfe zu schnell auf einander, so zerspringt entweder der Kolben oder die Retorte. Am sichersten ist es daher, das Feuer so zu regieren, daß man zwischen jedem Tropfenfall zehn zählen kann.

Lembert empfiehlt folgende zwei Methoden zur Rectification der concentrirten Schwefelsäure, die ihm ein weit befriedigenderes Resultat gegeben haben, als er bei Anwendung von Glasstücken oder gewundenem Platindraht erhielt.

A. Man bringe in die Retorte Stücke von Quarzit, einem Conglomerate von Quarzkörnern, und zwar vorzugsweise solche Stücke, welche die Gestalt von Schuppen haben, da diese Form wesentlich wichtig für den beabsichtigten Zweck ist, gieße dann die Schwefelsäure darüber und unterwerfe sie in einem mit Aufsatz und Dom versehenen Ofen auf die bekannte Weise der Destillation.

Es reichen zehn bis zwölf Schuppen hin, um leicht und ohne Gefahr des Zerreißens mehrere Pfund Schwefelsäure darüber abdestilliren zu können, während größere und dickere Quarzstücke diesen Effekt viel unvollständiger hervorbringen.

Wenn die Stücke zu klein und in zu geringer Menge vorhanden sind, so können ebenfalls Stöße in der Retorte entstehen, weil dieselben durch den sich entwickelnden Dampf leicht gehoben werden, in welchem Falle der Boden der Retorte natürlich nicht mehr mit Quarzit bedeckt ist.

Damit die Operation gut von statten geht, müssen die Schuppen wenigstens einen Centimeter Breite haben und erneuert werden, wenn sie sich nach längerem Gebrauche abgestumpft haben. Dieses sehr einfache Verfahren erleichtert auch die Destillation vieler anderen Flüssigkeiten.

B. Bei dem eben beschriebenen Verfahren wirkt der Quarzit durch seine zahlreichen Rauhigkeiten, welche die Bildung des Dampfes begünstigen.

Der Theorie nach müßte derselbe Zweck, nämlich die

Destillation ohne Stöße, erreicht werden, wenn man die Säure zu einem guten, oder doch besseren Wärmeleiter machte.

Man setze auf jedes Pfund Schwefelsäure 75 bis 100 Grammen entwässertes schwefelsaures Kali oder Natron und destillire davon nur zwei Drittel bis höchstens drei Viertel Säure ab.

Hebt man die Retorte mit ihrem Rückstande wohl verstopft auf, so kann man sie unzählige Male zu neuen Destillationen benutzen; man hat dann nur nöthig, Schwefelsäure aufzugießen und diese wieder abzutreiben.

Die angegebene Mischung kocht zwar schwerer als Schwefelsäure allein, aber sie kocht ohne zu stoßen, da das gelöste Salz die Wärmeleitungsfähigkeit der letztern hinlänglich vergrößert.

Es lassen sich übrigens diese zwei Methoden mit Vortheil verbinden, wenn man außer dem schwefelsauren Salze noch Quarzstücke in die Retorte bringt.

Adolph Rose sagt über diesen Gegenstand Folgendes: Bei der Destillation der Schwefelsäure sind viele Vorsichtsmaßregeln vorgeschlagen, um das stoßweise Kochen der Säure und das dadurch bedingte Zerspringen des Retortenhalses zu vermeiden; doch sind bei vorsichtiger gleichmäßiger Feuerung die meisten, selbst der Platindraht überflüssig, und ich habe zuletzt immer ohne diesen, selbst auf freiem Feuer, die Schwefelsäure destillirt, ohne je eine verunglückte Destillation erlitten zu haben.

Durchaus nothwendig ist es aber, daß der Hals der Retorte nicht zu lang und so weit als möglich ist, und daß die Vorlage nicht unmittelbar auf dem Retortenhalse liegt, sondern durch einen Platindraht von demselben getrennt ist, und daß man ein gleichmäßiges Feuer unterhält, was durch Feuern mit Kohlen am besten zu erreichen ist.

Man füllt die Retorte zu zwei Drittel mit Schwefelsäure, legt sie mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln in die Sandkapelle und feuert zuerst stark, bis von der Säure starke Nebel aufsteigen, dann mildert man das Feuer, wobei die Säure in ein gelindes Kochen kommt, und unterhält das Feuer nun gleichmäßig, wobei nur zu beobachten ist, daß die Säure nicht aus dem Kochen kommt. Sollte

dieses aber geschehen, so braucht man die Destillation nicht zu unterbrechen, muß aber das Feuer sorgfältig verstärken, damit die Säure nicht plötzlich in ein stürmisches Kochen geräth.

Bücher-Anzeige. Im Verlage der G. Basse'schen Buchhandlung in Quedlinburg sind ferner erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Ausführliche Anweisung zur Fabrikation der

Reibzündhölzer

und anderer Frictions-Zündwaaren, als: des Zündpapiers, der glimmenden und Knallfidibus, des Reibschwammes, der Cigarrenzünder, Zünd-Wachskerzchen ꝛc. mit und ohne Schwefel, mit und ohne Gummi. Von Ad. Eilers. 8. Geh. Preis 10 Sgr.

Die Kunst, in kurzer Zeit durch Selbstunterricht

ein fermer Reiter

zu werden. Nebst einer Anweisung, auf die zweckmäßigste Art Reitunterricht zu ertheilen. Von Carl Eduard Stein. 8. Geh. Preis 12½ Sgr.

Um den Lernbegierigen, welcher eine Reitbahn besucht, so wie denjenigen, welcher sich durch Selbstunterricht üben will, in der Reitkunst zu unterrichten, ist diese Anleitung von einem unserer besten und gründlichsten Lehrer der Reitkunst geschrieben worden. Die Anweisungen und Belehrungen über Sitz und Führung sind insbesondere als ausgezeichnet hervorzuheben.

K. Rohne: Die Kunst, ein vollkommener

Pferdekenner

zu werden, die Betrügereien der Pferdehändler zu entdecken und beim Pferdehandel zu gewinnen. Mit mehreren, den Text erläuternden Abbildungen. 8. Geh. Preis 15 Sgr.

Pferdekenntniß ist für jeden Pferdebesitzer von großem Nutzen; dessenungeachtet ist sie nicht allgemein verbreitet, und findet sich nur bei Sachverständigen, die sie in Thierarzneischulen theoretisch und praktisch erlernt haben. Allen denjenigen Pferdeliebhabern, welche gründliche Kenntnisse darin sich zu erwerben wünschen, dürfte der vorstehende Leitfaden nicht unwillkommen sein, da er ihnen den kürzesten und sichersten Weg zeigt, den sie dabei einzuschlagen haben.

L. J. Vicat: Praktische Anweisung, den

hydraulischen Kalk (Cement)

oder künstliche Puzzolane, zu bereiten und denselben bei Wasserbauten aller Art anzuwenden. Nebst Beschreibung und Abbildungen der dazu nöthigen Brennöfen, Apparate und Geräthschaften. Gekrönte Preisschrift. Uebersetzt von Dr. C. H. Schmidt. Mit 12 Tafeln Abbildungen. 8. Geh. Preis 25 Sgr.

Der Haushalter

und fertige Kaufmann.

Oder vollständige Preis-Tabellen in Silbergeld, woraus für ⅛ bis 400 Stück, Centner, Pfund, Ellen Maß u. dgl., jeder verlangte Preis von Pfennig zu Pfennig steigend, bis 8 Thaler das Stück, sogleich ersehen werden kann. Ein nützliches Handbuch bei jedem Ein- und Verkauf. Wohlfeile Ausgabe. Preis 15 Sgr.

Dr. Fr. Ad. W. Rein's erprobte Geheimnisse,

ergrauete Haare

dauerhaft und unvergänglich in allen Abstufungen, blond, braun, oder schwarz zu färben, und ferner nicht ergraute Haare bis in das späteste Alter vor dem Ergrauen wirksam zu schützen und Wuchs und Stärke des Haares zu befördern. 8. Geh. Preis 15 Sgr.

Anweisung zur Construction einer neuen, verbesserten

Trauben- und Saftpresse

mit sehr einfachem Mechanismus, welche überall mit Vortheil anzuwenden ist. Von Mar. Wölfer. Mit 2 Tafeln Abbild. 8. Geh. Preis 10 Sgr.

Die Entstehung, Gewinnung und Nutzung

des Torfes.

Praktisch bearbeitet und herausgegeben von G. C. Kast. Mit 1 Tafel Abbildungen. 8. Geh. Preis 10 Sgr.

Neues, vortheilhaftestes Brennereiverfahren mit

kalter Destillation,

ohne Feuer, wodurch die größte Menge eines zugleich fuselfreien Fabrikats auf die wohlfeilste Weise gewonnen wird. Nach den hierüber angestellten Versuchen und Erfahrungen mitgetheilt von Aug. Karsten. Mit 4 Tafeln Abbild. 8. Geh. Preis 15 Sgr.

Kosmetik,

für das schöne Geschlecht.

Enthaltend: Bewährte Vorschriften und Mittel, alle Fehler und Mängel der Haut zu entfernen und die Schönheit und Reinheit des Teints zu erhöhen und zu erhalten. Von Dr. A. M. Delmond. 16. Geh. Preis 10 Sgr.

Schnell-Seifenfabrikation.

Oder: Anleitung, ohne Aenderung der Einrichtung, die Seife, mit bedeutender Ersparung an Brennmaterial, in der kürzesten Zeit darzustellen, so wie aus 100 Pfund Thran oder Hanföl 400 Pfund gute grüne Seife zu bereiten. Von L. Fuchs. 8. Geh. Preis 10 Sgr.

Ueber die

Behandlung der Pferde

im Stalle und beim Fahren. Oder: Die Kunst, in kurzer Zeit ein tüchtiger Kutscher zu werden. Nebst einer Anweisung, Pferde zum Zug und zur Jagd abzurichten, so wie zum Anfertigen einer guten Wichse zum Schwärzen und Putzen des Lederzeugs und einer billigen Wagenschmiere. Von J. M. D. Heidenreich. 8. Geh. Preis 10 Sgr.

Das neueste Verfahren, alle Arten

Gefrornes

und erfrischender Getränke

nach den besten Pariser Recepten darzustellen und auf geschmackvolle Weise bei Desserts, Soiréen und Bällen zu serviren. Nach Etienne, Berthe und Bernardi bearbeitet. Mit 6 Tafeln Abbildungen. Preis 15 Sgr.

Bayerische Staatsbibliothek München

Anleitung zur Zucht und Dressur aller Arten der

Jagdhunde,

insbesondere des Hühner-, Leit-, Schweißhundes, des Saufinders, des Hetz-, Sau- oder Packhundes, der Jagdhunde zur deutschen und französischen oder Parforcejagd, der Windhunde, des Dachsfinders, der Dachshunde, des Trüffelhundes ꝛc. Nebst den neuesten, besten Mitteln, die am häufigsten vorkommenden Krankheiten der Hunde zu heilen. Eine nützliche Schrift für Jäger und Jagdfreunde. Von A. L. Hohnau. Zweite Auflage. 8. Geh. Preis 15 Sgr.

Heinr. Vordemann: Ausführliches Handbuch der

Sodafabrikation,

nach den neuesten Erfindungen und Verbesserungen. Oder: Vollständige Darstellung aller älteren und neueren Methoden zur Fabrikation der Soda oder des Natrons, nebst Anweisungen und Rathschlägen, mehrere der einfachsten als ein vortheilhaftes Nebengeschäft zu betreiben; der Bereitung des Glaubersalzes, der Salzsäure ꝛc. Mit 2 Tafeln Abbild. 8. Geh. Preis 25 Sgr.

Leop. Wolff: Neue blei- und zinnfreie

Glasuren und Emaillen.

Oder: Ausführliche Anweisung zur Bereitung der mannichfachsten und neuesten, bleihaltigen und bleifreien Glasuren, für alle Arten irdener Waaren, als Töpferzeug, Ziegel, Fayence, Steingut und Porzellan, so wie für eiserne Geschirre, nebst Anleitung zu der Kunst, weiß glasirte Stubenöfen schöner, haltbarer und billiger als bisher herzustellen, ohne dazu einer Glasur aus Blei- oder Zinnoxyd zu bedürfen. Für Fabrikanten irdener Waaren, Töpfer, Ziegler und Ofenfabrikanten. 8. Geh. Preis 10 Sgr.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Fig. 3.

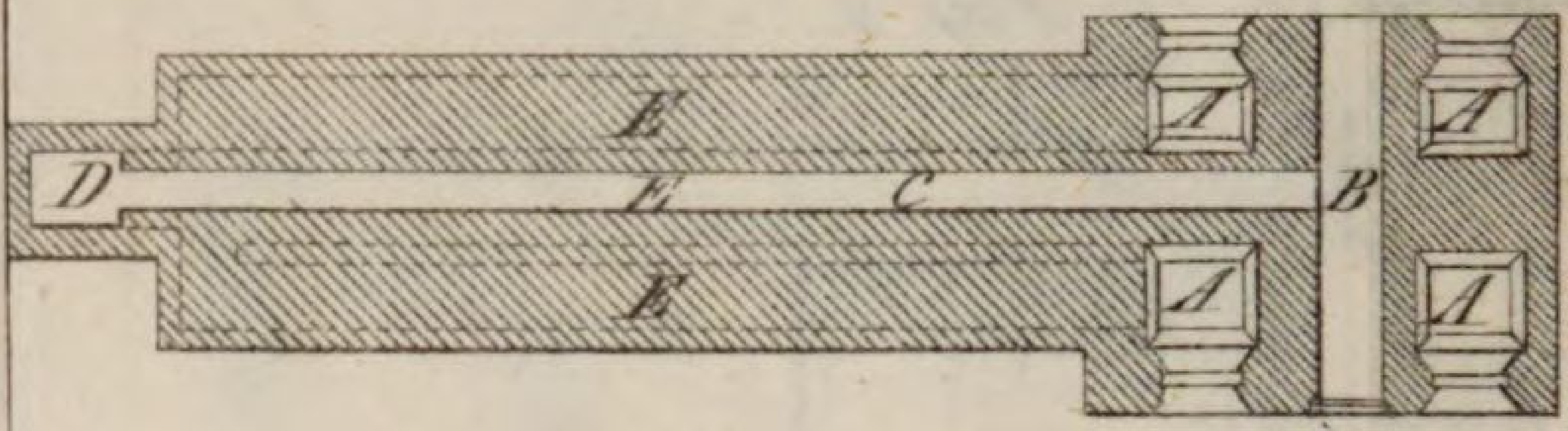


Fig. 6.

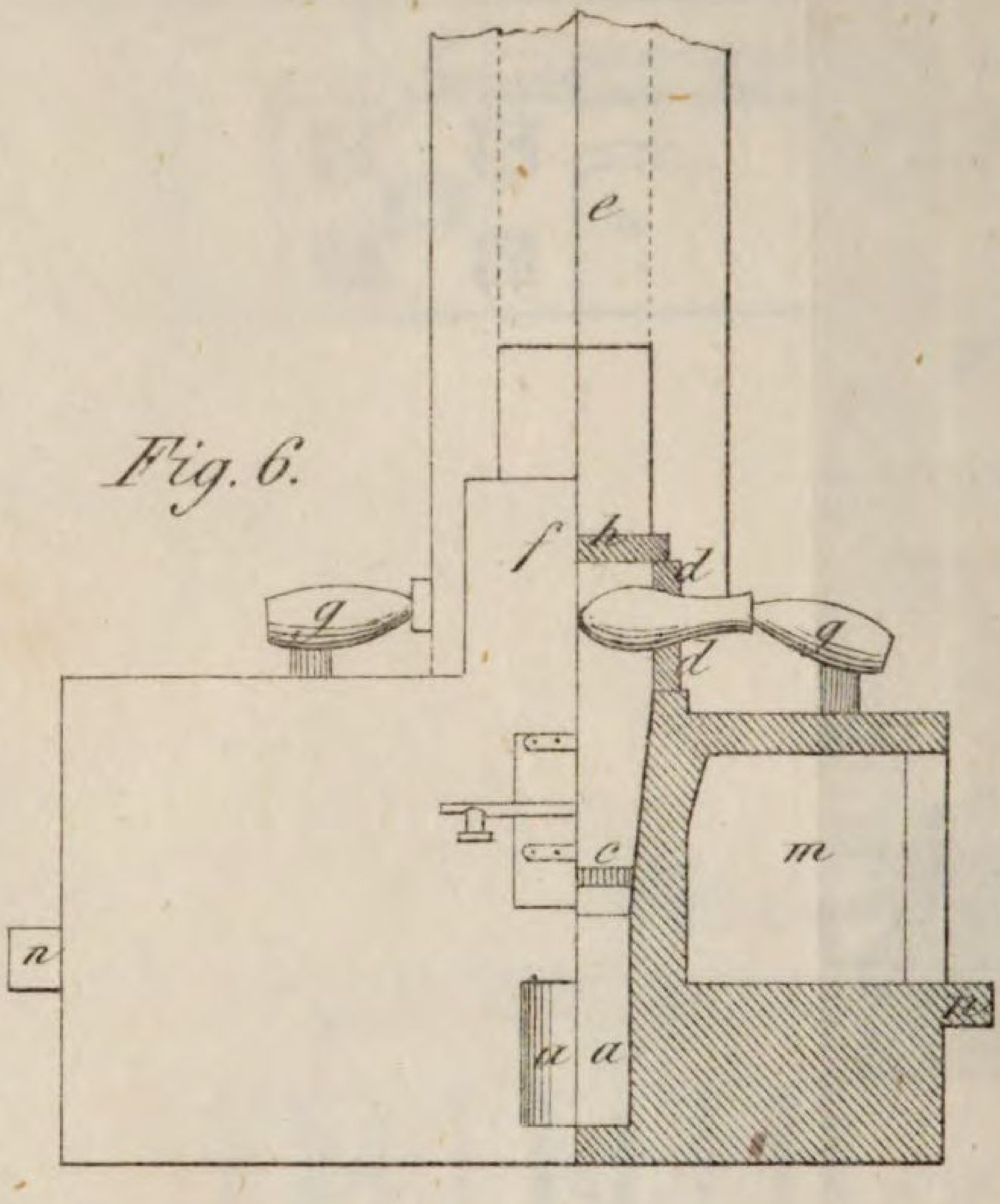
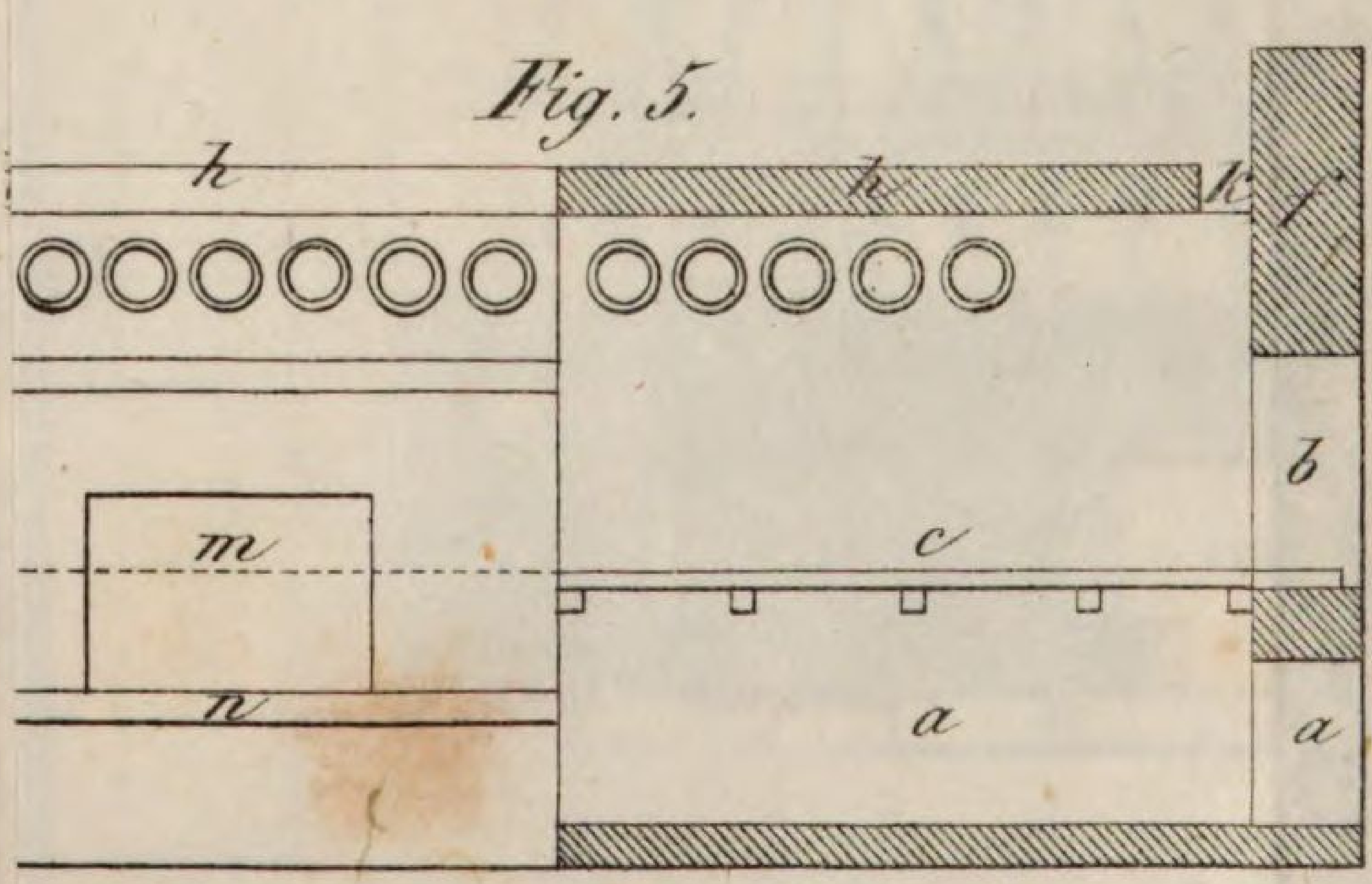
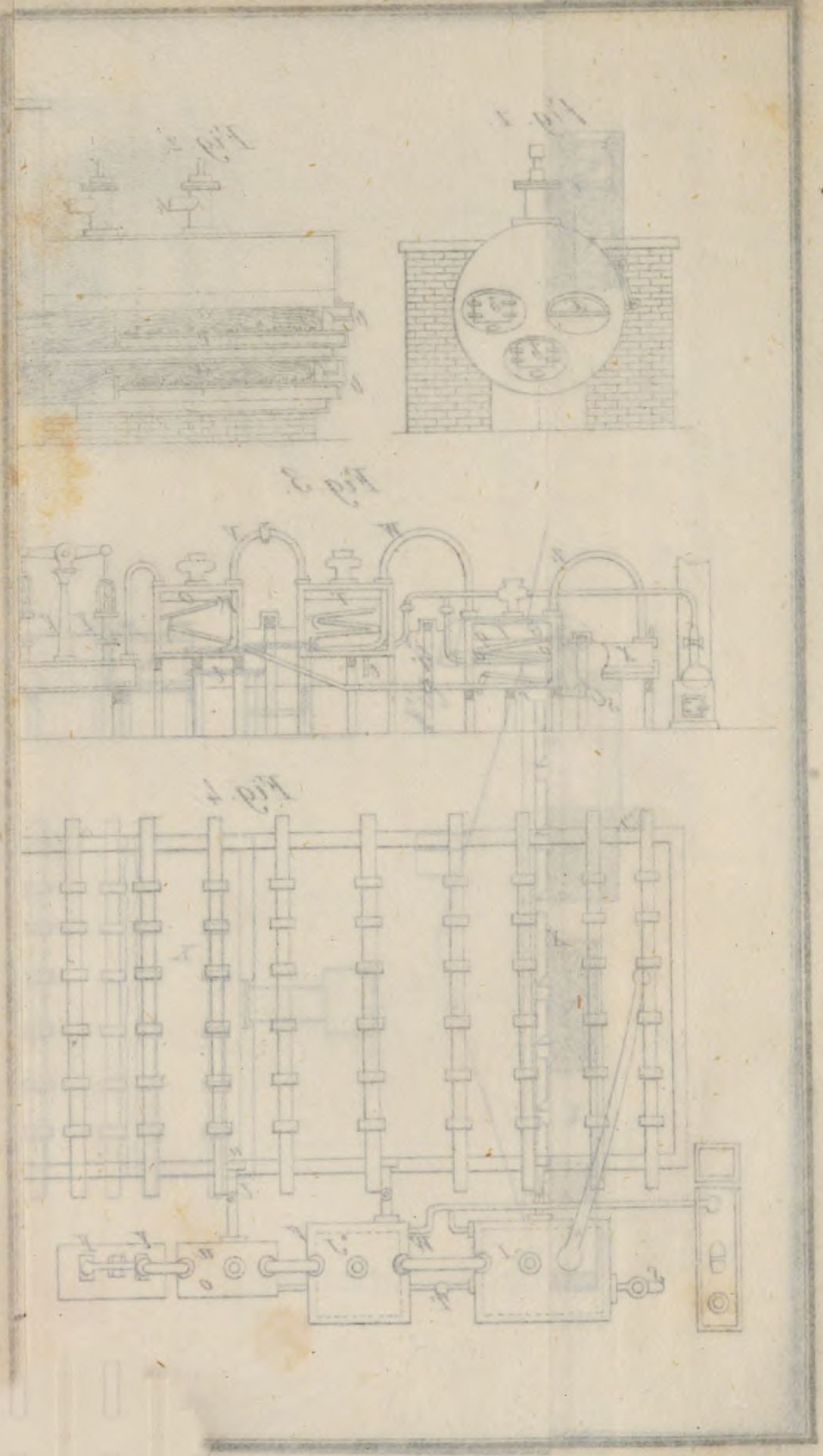


Fig. 5.



Z
X
S
X



B
H
C
h
J
H
c
c
b
a

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Bayerische
Staatsbibliothek
München

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Schmelzer, August

Vollständiges Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation aus Vitriol, Schwefel, Schwefelkies, Gyps und Schwerspath [et]c nach allen vorhandenen Angaben, nebst Vorschlägen zu abweichenden Methoden

Quedlinburg und Leipzig 1849

BHS V 192
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10709075-9